



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

***Desarrollo y detección de agentes de sostén trazables para la
evaluación de fracturas hidráulicas en reservorios no
convencionales***

Tesista: Ricardo Javier Anaya

Director: Nicolás M. Rendtorff

Codirectora: María S. Herrera

Año: 2023

***DESARROLLO Y DETECCIÓN DE AGENTES DE SOSTÉN
TRAZABLES PARA LA EVALUACIÓN DE FRACTURAS
HIDRAULICAS EN RESERVORIOS NO CONVENCIONALES***

Ricardo Javier Anaya

Trabajo de tesis doctoral
para optar por el grado de
DOCTOR DE LA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
de la Universidad Nacional de La Plata

La presente tesis fue desarrollada en YPF Tecnología (Y-TEC) y el
Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC:
UNLP-CONICET- CIC PBA)

Director:

Nicolás M. Rendtorff

Codirectora:

María S. Herrera

La Plata, Argentina

2023

Quiero agradecer a la Universidad de La Plata y a la Facultad de Ciencias Exactas por la formación académica pública y gratuita, y por ser una gran casa de estudio al servicio de la comunidad.

Al Conicet y a Y-TEC por el financiamiento que me permitió realizar este trabajo y por su compromiso con la promoción de una ciencia argentina que esté al servicio de la sociedad y que contribuya a un país más federal, soberano e inclusivo.

A mi director, Nicolas Rendtorff, y mi codirectora, María Herrera, por compartirme sus conocimientos, por guiarme con paciencia y motivación, y por todo el tiempo y esfuerzo dedicado durante el transcurso de esta tesis.

A todo el equipo de Y-TEC que participó de este trabajo. A Sofi, Ale, Clara, Fabio, Fede, Nacho, Alberto Caneiro, Alberto Aguirre, Nico, Romi, Vale, Esteban, Ine, Kari, por su compañerismo, respeto, predisposición y compromiso, y por el valioso aporte de cada uno/a, que hizo posible llevar adelante este trabajo.

Al CETMIC y toda su gente, por abrirme sus puertas y por su cálida compañía. A Flor, Juan, Anita y Diego por toda la ayuda que me brindaron.

A Daniel, Pablo y toda la gente de la empresa Cividino Hnos. S.A., por su gran motivación, compromiso y por acompañarnos en el desafío de avanzar hacia un escalado industrial.

Al equipo de YPF, Eduardo, Roberto, Alan, María, Emilio y Darío por su predisposición y todo el apoyo técnico brindado que hizo posible el desarrollo exitoso de un piloto de campo.

A mis amigos, que son como hermanos, por siempre estar presentes, y acompañarme.

A Pau, por su enorme cariño y compañía incondicional.

A toda mi familia y en especial a mis viejos, por su cariño, por acompañarme, apoyarme y alentarme infinitamente en todo lo que hago.

La extracción de recursos de hidrocarburos no convencionales ha adquirido notable relevancia en los últimos años en la Argentina con el fin de aumentar el crecimiento en la matriz energética del país.

La técnica mediante la cual se realiza la extracción de hidrocarburos no convencionales se denomina estimulación hidráulica. Esta requiere de la inyección de un fluido de fractura, compuesto por agua, aditivos y agentes de sostén, a elevada presión, para fisurar la roca y generar canales por donde puedan fluir los hidrocarburos. La función de los agentes de sostén es evitar el cierre de las fracturas y favorecer el flujo de los hidrocarburos a través de los canales generados.

En el proceso de estimulación hidráulica se desconoce con exactitud la ubicación y la geometría de las fracturas producidas luego de la operación. Es posible que ciertas zonas de interés no se logren estimular debido a regímenes de esfuerzos desconocidos, anomalías en la formación y/o problemas en los punzados. Es de particular interés para las compañías dedicadas a la extracción de este recurso conocer si la fractura se ha extendido dentro o fuera de la zona de interés. Este tipo de información, sobre la geometría y el comportamiento de las fracturas, es de gran importancia para evaluar y mejorar la eficiencia de la estimulación hidráulica, y optimizar las estrategias de completación del pozo. Además, permitiría planificar operaciones de remediación o utilizar esta información para los diseños de tratamiento de pozos futuros.

La incorporación de elementos con elevada sección eficaz de captura de neutrones térmicos posibilita la detección de los agentes de sostén en la cercanía del pozo y, en particular, en la interfaz revestimiento/formación, mediante herramientas convencionales de *logging* de neutrones. Esto se logra midiendo la tasa de neutrones térmicos o mediante espectroscopia gama, al comparar las señales pre y post estimulación, pudiendo determinar la presencia (o ausencia) del agente de sostén trazable.

En esta tesis, se desarrollaron agentes de sostén trazables, utilizando como núcleo del mismo sustratos cerámicos y arenas naturales, recubiertos por una capa de resina novolaca en la cual se impregna uniformemente un compuesto trazable con elementos de alta sección eficaz de captura de neutrones térmicos.

La estrategia de trabajo utilizada se basó en el modelado computacional y en el desarrollo experimental de laboratorio y planta piloto.

Para el modelado computacional se utilizó el código MCNP basado en métodos Monte Carlo. Por medio de este se modelaron rocas presentes en las formaciones geológicas Vaca Muerta y *Limestone* considerando distintas porosidades y salinidades, un pozo petrolífero vertical con sus distintos componentes, una herramienta de *logging* de neutrones y una fractura en la formación, en la cual se ubican los agentes de sostén trazables. Para el modelado de los agentes de sostén se evaluaron compuestos con elevada sección eficaz de captura de neutrones (Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 y B_4C). Los resultados de las simulaciones mostraron la factibilidad de detección del Gd_2O_3 , Sm_2O_3 y B_4C , con una concentración mínima de 0,5 %, 1,5 % y 1,5 % en peso del AS, respectivamente.

Durante el desarrollo experimental se evaluó la adición de Gd_2O_3 y Sm_2O_3 bajo distintas configuraciones estructurales del agente de sostén, sustratos (arenas

naturales y cerámicos) y resinas novolaca (importadas y nacionales). Además, se identificaron, evaluaron y optimizaron los parámetros críticos del procesamiento. Los AS desarrollados fueron escalados desde el laboratorio (2 kg) a escala piloto (15 kg) y posteriormente a escala industrial (200 kg). La caracterización y evaluación de la performance de los AS desarrollados se realizó mediante métodos agrupados en tres categorías: 1) Ensayos de caracterización específicos para agentes de sostén bajo normas internacionales API 19C / ISO 13503-5 (LOI, *crush test*, densidad *bulk*, conductividad, etc.); 2) ensayos estándares para la evaluación del recubrimiento de los AS y de las resinas como materias primas (SEM, ICP); 3) pruebas y metodologías diseñadas en esta tesis para evaluar la performance de los AS en aspectos no contemplados por las normas (pruebas de envejecimiento y de fricción, estudio mecánico de compresión diametral de *proppants*). Los resultados mostraron que el compuesto trazable no afecta la performance del agente de sostén resinado y que el recubrimiento presenta una alta estabilidad ante condiciones químicas y mecánicas severas.

Para validar este producto tecnológico, se realizó junto con YPF un piloto de campo. Previamente se efectuó un escalado industrial, ajustando los distintos parámetros de procesamiento para optimizar la performance de los AS. En esta etapa, se generaron nuevas estrategias de recubrimiento de los AS para obtener un producto óptimo.

Finalmente se fabricaron, en la planta industrial, 60 toneladas del producto desarrollado. Estos fueron bombeados durante la estimulación hidráulica en un pozo de *tight gas* de YPF. Los resultados del piloto mostraron una detección exitosa de los agentes de sostén trazables en el pozo. Esto permitió validar la tecnología

desarrollada a lo largo de esta tesis y, además, generar información valiosa para los futuros diseños de estimulación hidráulica de YPF.

Índice general

Capítulo 1: Introducción	1
1.1. Reservorios	1
1.1.1. Reservorios convencionales.....	2
1.1.2. Reservorios no convencionales y la Formación Vaca Muerta	3
1.2. Producción de hidrocarburos en reservorios no convencionales	7
1.2.1. Revestimiento del pozo	7
1.2.2. Terminación de pozos.....	10
1.2.3. Operación de estimulación hidráulica para la producción de hidrocarburos.....	10
1.3. Agentes de sostén usados en estimulación hidráulica.....	14
1.4. Problemática: incertidumbre en la geometría de la fractura hidráulica.....	16
1.5. Perfilaje de pozos mediante herramientas de <i>logging</i> de neutrones	19
1.5.1. Fuente de neutrones.....	22
1.5.2. Detector de neutrones	23
1.5.3. Detector de fotones gama.....	24
1.6. Agentes de sostén trazables para estimar la geometría de fractura en las cercanías del pozo	25
1.6.1. Antecedentes.....	25
1.6.1.1 Agentes de sostén trazables no radiactivos	25
1.6.2. Antecedentes a nivel nacional	26
1.7. Objetivos propuestos para el desarrollo tecnológico de esta tesis	28
1.7.1. Objetivos generales.....	28
1.7.2. Objetivos específicos	28
Capítulo 2: Modelado computacional de un pozo con fractura hidráulica mediante MCNP	31
2.1. Código MCNP (Monte Carlo N Particle).....	32

2.1.1. Especificación de la geometría.....	33
2.1.2. Especificación de materiales y datos nucleares.....	34
2.1.3. Especificación de la fuente de partículas.....	35
2.1.4. Especificación de <i>tallies</i>	36
2.2. Modelado del sistema de estudio: pozo, formación, fractura y agentes de sostén.....	37
2.2.1. Modelado del pozo y la formación.....	38
2.2.1.1 Modelo simplificado: roca <i>Limestone</i>	41
2.2.1.2 Modelo realista: Formación Vaca Muerta	41
2.2.2. Modelado de los agentes de sostén trazables.....	43
2.2.3. Modelado de la herramienta de <i>logging</i> de neutrones	45
2.3. Resultados y discusión de las simulaciones computacionales	48
2.4. Conclusiones.....	53
Capítulo 3: Métodos de caracterización de los agentes de sostén trazables desarrollados	54
3.1. Ensayos de caracterización bajo normas API 19C e ISO 13503.....	55
3.1.1. Acondicionamiento de las muestras de agentes de sostén luego de su resinado.....	55
3.1.2. Pérdidas por calcinación.....	56
3.1.3. Densidad <i>bulk</i>	56
3.1.4. Ensayo de resistencia a la rotura o <i>crush test</i>	57
3.1.5. Solubilidad en ácido	58
3.1.6. Ensayo de turbidez.....	59
3.1.7. Esfericidad, Redondez y análisis de distribución granulométrica	59
3.1.8. Ensayo de conductividad a largo plazo	60
3.2. Caracterización térmica de resinas	62
3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido	62

3.2.2. Análisis termogravimétrico.....	63
3.2.3. Punto de ablandamiento.....	63
3.3. Evaluación química y estructural de los agentes de sostén.....	63
3.3.1. Pruebas de envejecimiento en agentes de sostén resinados	64
3.3.2. Pruebas de fricción en agentes de sostén resinados	65
3.3.3. Estudio de resistencia mecánica por compresión diametral de grano simple en agentes de sostén cerámicos.....	66
3.3.3.1 Resultados del estudio por compresión diametral	67
3.4. Estudio del grado de recubrimiento del agente de sostén y del compuesto trazable	70
3.4.1. Evaluación del grado de recubrimiento y de aglomerados mediante lupa y SEM.....	70
3.4.2. Cuantificación del compuesto trazable	71
3.5. Especificaciones generales.....	73
3.6. Conclusiones.....	74
Capítulo 4: Materias primas utilizadas para el desarrollo de los agentes de sostén trazables.....	75
4.1. Compuestos trazables	76
4.2. Sustratos: arenas naturales y AS cerámicos.....	76
4.3. Resinas	78
4.3.1. Estructura química de las resinas fenólicas	78
4.3.2. Resinas comerciales utilizadas en el desarrollo y fabricación de los agentes de sostén	80
4.3.3. Ensayos para la evaluación de resinas nacional vs importada	82
4.3.3.1 Calorimetría diferencial de barrido	82
4.3.3.2 Análisis termogravimétrico.....	82
4.3.3.3 Punto de ablandamiento.....	82
4.3.4. Resultados de las resinas evaluadas.....	82

4.3.4.1 Calorimetría diferencial de barrido	82
4.3.4.2 Análisis termogravimétrico.....	83
4.3.4.3 Punto de ablandamiento.....	87
4.4. Conclusiones.....	87
Capítulo 5: Desarrollo de los agentes de sostén trazables a escalas de laboratorio y planta piloto	88
5.1. Diseño de los agentes de sostén y metodología general de resinado.....	89
5.2. Equipos utilizados para el resinado en laboratorio y planta piloto	93
5.2.1. Equipo de resinado en laboratorio.....	93
5.2.2. Equipo de resinado en planta piloto.....	94
5.3. Escalado de la operación de resinado de agentes de sostén	95
5.4. Metodología.....	97
5.5. Procesamiento y caracterización de los agentes de sostén trazables en laboratorio	98
5.5.1. Arena natural resinada malla 30/50 con adición de Gd_2O_3	98
5.5.2. Agentes de sostén cerámicos resinados malla 30/50 con adición de Gd_2O_3	100
5.5.3. Arena natural resinada malla 30/70 con adición de Gd_2O_3	101
5.6. Procesamiento y caracterización de los agentes de sostén trazables en Planta Piloto	101
5.6.1. Arena natural malla 30/50 resinada con adición de Gd_2O_3 y Sm_2O_3	101
5.6.2. Agentes de sostén cerámicos malla 30/50 resinados con adición de Gd_2O_3	102
5.6.3. Arena natural malla 30/70 resinada con adición de Gd_2O_3	103
5.7. Evaluación de la performance del recubrimiento mediante pruebas de envejecimiento y de fricción.....	103
5.8. Resultados de caracterización de los agentes de sostén trazables producidos en laboratorio.....	106

5.8.1. Arena natural resinada malla 30/50 con adición de Gd_2O_3	106
5.8.1.1 Efecto de la adición de Gd_2O_3 al agente de sostén	106
5.8.1.2 Efecto de la masa del <i>batch</i> sobre el rendimiento del proceso	107
5.8.1.3 Pérdidas por calcinación (LOI) y eficiencia en la adición de resina al recubrimiento	108
5.8.1.4 Efectos de la variación del LOI en las propiedades del agente de sostén	108
5.8.1.5 Densidad <i>bulk</i>	110
5.8.1.6 Evaluación del <i>crush test</i>	111
5.8.1.7 Propiedades granulométricas	112
5.8.1.8 Eficiencia en la adición de Gd_2O_3	113
5.8.1.9 Evaluación del recubrimiento de resina y de la distribución del compuesto trazable mediante SEM.....	115
5.8.1.10 Ensayo de conductividad a largo plazo	117
5.8.2. Agentes de sostén cerámicos resinados malla 30/50 con adición de Gd_2O_3	118
5.8.2.1 Rendimiento de la operación y cuantificación de la resina en el agente de sostén mediante	119
5.8.2.2 Evaluación del <i>crush test</i>	121
5.8.2.3 Medidas de la concentración del Gd_2O_3	121
5.8.2.4 Evaluación del recubrimiento y del compuesto trazable por SEM ..	122
5.8.3. Arena natural resinada malla 30/70 con adición de Gd_2O_3	123
5.9. Resultados de caracterización: muestras procesadas en planta piloto	130
5.9.1. Arena natural resinada malla 30/50 con adición de Gd_2O_3 y Sm_2O_3	130
5.9.1.1 Caracterización de las arenas naturales utilizadas como sustrato ..	130
5.9.1.2 Resultados del procesamiento y caracterización de las arenas resinadas	133

5.9.1.3 Distribución de tamaño y factores de forma de las arenas resinadas	136
5.9.1.4 Observación en SEM de las arenas resinadas trazables.....	137
5.9.1.5 Eficiencia en la adición de Gd_2O_3	139
5.9.1.6 Eficiencia en la adición de Sm_2O_3	139
5.9.1.7 Ensayos de conductividad.....	140
5.9.2. Agentes de sostén cerámicos resinados trazables, malla 30/50, producidos en planta piloto.....	141
5.9.2.1 Eficiencia en la adición de Gd_2O_3	142
5.9.2.2 Observación en SEM de los agentes de sostén cerámicos resinados trazables	143
5.9.2.3 Ensayo de conductividad del agente de sostén cerámico resinado trazable	144
5.9.3. Arena natural resinada malla 30/70 con adición de Gd_2O_3	145
5.10. Evaluación de la performance del recubrimiento mediante pruebas de envejecimiento y de fricción.....	150
5.10.1. Resultados de las pruebas de envejecimiento.....	150
5.10.2. Resultados de las pruebas de fricción.....	157
5.11. Conclusiones.....	159
Capítulo 6: Escalado industrial de los agentes de sostén trazables	161
6.1. Capacidades de la planta de resinado industrial.....	162
6.2. Insumos utilizados para el escalado industrial.....	163
6.3. Procesamiento de los agentes de sostén a escala industrial	164
6.3.1. Tarea T1: resinado de arena natural malla 30/70 parte 1	165
6.3.2. Tarea T2: resinado de arena natural malla 30/70 parte 2	165
6.3.3. Ensayos y ajustes en Planta Piloto previos a T3.....	166
6.3.4. Tarea T3: resinado de cerámico malla 20/40	167
6.4. Resultados	169

6.4.1. Análisis del procesamiento y caracterización de los productos obtenidas en T1	169
6.4.2. Análisis del procesamiento y caracterización de los productos obtenidos en T2	176
6.4.3. Resultados de ajustes en planta piloto previos a T3	181
6.4.4. Caracterización de las muestras obtenidas en T3	183
6.5. Conclusiones.....	187
Capítulo 7: Uso de los agentes de sostén trazables desarrollados en un pozo vertical de <i>tight gas</i> de YPF.	188
7.1. Producción industrial de los agentes de sostén resinados trazables	189
7.1.1. Planificación de tareas para la producción.....	189
7.1.2. Ensayos para evaluar la performance de los agentes de sostén fabricados en escala industrial.....	190
7.1.3. Resultados de la caracterización de los agentes de sostén trazables producidos a escala industrial.....	191
7.1.3.1 Determinación de la concentración de gadolinio	194
7.2. Piloto de campo para validar los agentes de sostén trazables desarrollados	195
7.2.1. Descripción del equipamiento y maquinarias empleados durante la operación.....	195
7.2.2. Diseño y ejecución del piloto	197
7.2.3. Evaluación de la integridad del recubrimiento.....	198
7.2.4. Resultados del piloto de campo	198
7.2.4.1 Detección del agente de sostén trazable desarrollado mediante <i>logging</i> de neutrones	199
7.2.4.2 Evaluación de la integridad del recubrimiento de los agentes de sostén trazables muestreados del pozo.....	202
7.3. Conclusiones.....	204
Capítulo 8: Conclusiones finales.....	206

Capítulo 1: Introducción

El sistema petrolero consiste en una serie de elementos (roca madre, roca reservorio, roca sello y carga geostática) y procesos (formación de trampa y, generación, migración y acumulación de hidrocarburos) relacionados con la deposición de petróleo y gas en un reservorio.

La acumulación de petróleo y gas ocurre principalmente en rocas sedimentarias y con menos frecuencia en rocas ígneas y metamórficas. Este suceso se explica fácilmente cuando el petróleo se considera en el contexto de una red de distribución de fluidos del subsuelo cuyo origen es una roca fuente (o roca madre) activa y cuyo destino es una trampa o filtración. Una roca fuente activa es altamente rica en materia orgánica. Cuando esta roca se calienta lo suficiente durante tiempos prolongados, inyecta petróleo en la roca adyacente. Este proceso, mayormente térmico, de migración o expulsión primaria da paso al proceso físico de migración secundaria fuera de la roca generadora activa debido a la flotabilidad y la difusión. Dependiendo de la extensión y de la permeabilidad de la roca, el petróleo expulsado permanecerá cerca del sitio de expulsión o migrará hacia la trampa más cercana. Si la trampa más cercana se llena hasta el punto de derrame, el petróleo derramado continuará migrando hacia arriba hasta la siguiente trampa y así sucesivamente hasta que cese la migración o se filtre a la superficie de la tierra.

1.1. Reservorios

Los reservorios comprenden todos los elementos del subsuelo que contribuyen al almacenamiento de los hidrocarburos en la roca. Desde el punto de vista comercial, las propiedades principales de un reservorio son las que describen su capacidad de almacenamiento y de producción de hidrocarburos. De este modo, la correcta caracterización de un reservorio involucra la medición de las propiedades de la roca, de los fluidos retenidos en ella y de las interacciones entre la roca y los fluidos. Muchas de estas propiedades se pueden medir solo mediante la extracción de muestras de rocas y fluidos del subsuelo y el empleo de técnicas específicas de caracterización, diseñadas para reproducir las condiciones de presión y

temperatura imperantes en los reservorios naturales. Otras propiedades se pueden medir a través de métodos indirectos, como registros de pozo.

Las dos características principales que pueden definir un reservorio de hidrocarburos son:

- Porosidad: es la propiedad que cuantifica la capacidad de una roca para almacenar o contener fluidos en su interior. De hecho, lo importante no es la roca en sí misma, sino la red de poros interconectados que contienen y pueden conducir los fluidos hacia los pozos productivos. Típicamente, las porosidades pueden tomar valores entre el 3% y el 30% del volumen de la roca. Sin embargo, pese a ser una propiedad fundamental, la porosidad, en sí misma, no alcanza para describir la bondad o potencialidad de una acumulación de hidrocarburos.
- Permeabilidad: caracteriza la habilidad del medio poroso para transmitir o conducir fluidos. Puede considerarse como una propiedad complementaria de la porosidad, dado que no alcanza con disponer de grandes espacios porales destinados al almacenamiento de hidrocarburos para configurar un reservorio. Para dar lugar a una acumulación comercial, la roca debe ser capaz de producir caudales adecuados de fluidos en las condiciones operativas posibles. La unidad tradicional de medición utilizada para cuantificar la permeabilidad es el Darcy (D), siendo las permeabilidades típicas de los reservorios de entre 0,001 y 1000 mD (mili Darcy).

Sin embargo, para determinar la viabilidad de una explotación de hidrocarburos, a esta información se le debe sumar por lo menos las propiedades reológicas del fluido y la distribución de agua e hidrocarburos en la estructura de la roca [1].

En base a la porosidad, permeabilidad y otras propiedades, los reservorios se clasifican en convencionales (RC) y no convencionales (NoC).

1.1.1. Reservorios convencionales

La característica principal de este tipo de reservorio son sus rocas de elevada porosidad. Los hidrocarburos generados por la roca madre migran, debido a su flotabilidad, hasta quedar atrapados bajo una roca sello que impide el escape de los hidrocarburos a lo largo del tiempo. Sin embargo, las características porosas y permeables de la roca reservorio permiten que, al perforar un pozo de extracción, los hidrocarburos fluyan hacia el mismo con relativa facilidad.

En los yacimientos convencionales es normal encontrar, debido a la diferencia de densidades, una columna de agua por debajo del petróleo o del gas acumulado. En general, estos reservorios son explotados con tecnología tradicional, sin mayor dificultad técnica y con buen caudal con pozos mayormente verticales, sin tener que recurrir a estimulaciones especiales para mejorar sustancialmente la permeabilidad del reservorio y así producir estos de manera económica.

1.1.2. Reservorios no convencionales y la Formación Vaca Muerta

Los reservorios de tipo no convencional se caracterizan por sus rocas de muy baja porosidad y permeabilidad. Estos reservorios no producen hidrocarburos a menos que los estimule y fracture por vía hidráulica, para que desarrollen permeabilidad, mediante canales inducidos, por donde fluyan el petróleo o gas hacia el pozo productor.

En yacimientos no convencionales (NoC) la migración ya no es tan importante o directamente no se la considera como un factor necesario para el entrapamiento. Estos yacimientos los encontramos directamente en la roca fuente (o roca Madre) en el caso de los *shale*, o inmediatamente yuxtapuesto en caso de los *tight*, es decir, no consideramos migración a distancia, pues el hidrocarburo está atrapado en la roca fuente (o madre) y/o la arenisca *tight* y no puede migrar, permaneciendo prácticamente en su lugar de origen. En la Figura 1.1. se ilustra la disposición que presentan los yacimientos convencionales y no convencionales, y los distintos procesos de movimiento de los hidrocarburos en este sistema geológico.

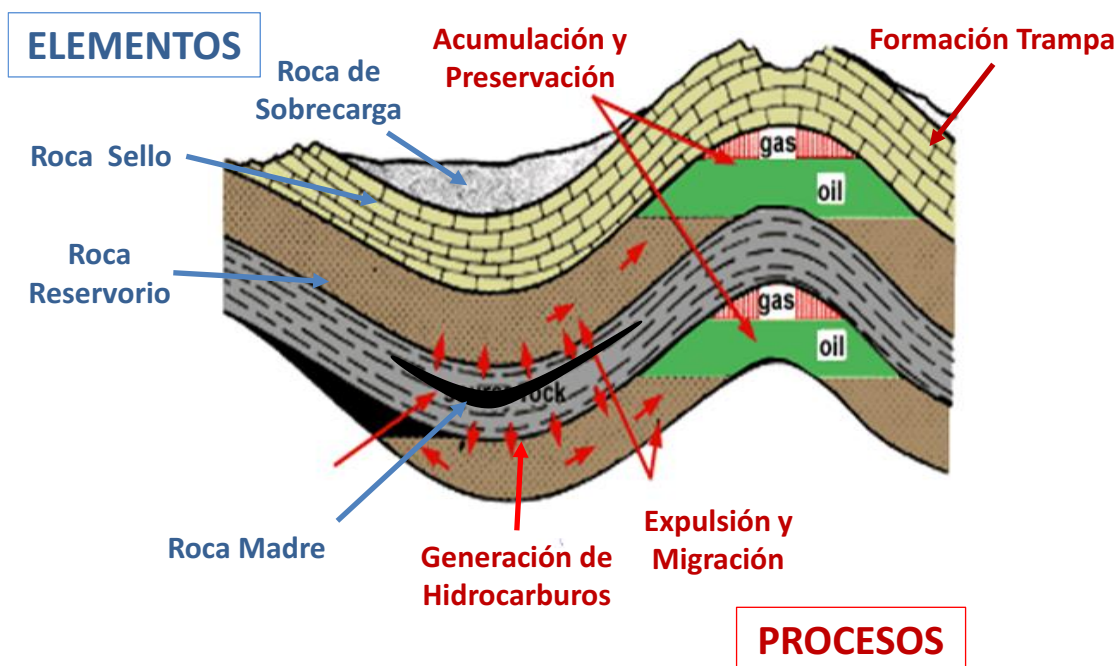


Figura 1.1. Disposición subterránea y movilidad de los hidrocarburos en los yacimientos.

Si bien los volúmenes productivos en los reservorios NoC son mayores que en los reservorios convencionales, también se necesita una mayor inversión económica y tecnológica. Sin embargo, debido a la gran cantidad de reservorios NoC encontrados hasta la actualidad, en zonas como Vaca Muerta, y sumado al hecho de que prácticamente ya no se encuentran reservorios convencionales de gran magnitud que permitan reponer reservas, las empresas petroleras se concentran principalmente en entender cómo funcionan y como se puede mejorar los rendimientos de producción en los reservorios NoC.

En la Tabla 1.1. se señalan las diferencias principales que existen entre los yacimientos de tipo convencional y no convencional.

Tabla 1.1. Cuadro comparativo entre yacimientos convencionales y no convencionales.

Yacimientos convencionales	Yacimientos no convencionales
Roca reservorio muy porosa y permeable	Roca reservorio de baja permeabilidad y porosidad
Los hidrocarburos se encuentran separados encima del agua por un límite bien definido	No existen límites definidos entre hidrocarburos y agua dentro de la roca.
Acumulación de hidrocarburos en una trampa generada por una roca sello.	Los hidrocarburos permanecen sellados en la roca madre. En este caso la roca madre y roca reservorio son la misma
No se necesitan estimulaciones para producir. De ser necesarias son a una escala menor.	Siempre necesitan estimulación hidráulica para poder producir hidrocarburos
Pozos verticales	Pozos verticales y horizontales

Vaca Muerta (VM) es el nombre dado a una extensa formación sedimentaria depositada en un mar de edad jurásica, en la Cuenca Neuquina. Se la reconoce desde el sur de la provincia de Neuquén hasta el norte de la provincia de Mendoza y fue nombrada de esa manera en 1931 por Charles Edwin Weaver (1880-1958), Doctor en Geología y Paleontología, que la encontró aflorando en toda la sierra de Vaca Muerta [2], [3].

Vaca Muerta es una formación del tipo no convencional (baja porosidad y permeabilidad), denominada "*shale*" por su alto contenido de arcillas, y clasificada geológicamente como roca generadora o roca madre, dado que allí se han originado hidrocarburos tras un extenso proceso geológico. Parte de esos hidrocarburos, luego, migró hacia otras formaciones más porosas y permeables, pero la mayor parte se quedó retenida en la roca madre. Vale destacar que esta formación se encuentra a distintas profundidades, pudiendo incluso aflorar a la superficie, como es en el caso de la sierra homónima. Sin embargo, las profundidades de interés para la extracción de hidrocarburos en esta formación se ubican por debajo de los 2000 metros [2], [4]–[6].

Vaca Muerta está constituida principalmente por rocas sedimentarias compuestas de carbonatos y arcillas con alto contenido de materia orgánica (denominadas margas bituminosas), con intercalaciones carbonáticas, las cuales son rocas compuestas principalmente por carbonatos de calcio y magnesio. Otra roca sedimentaria de interés que puede intercalarse en esta formación (como se verá en el capítulo 7) es la denominada arenisca. Las areniscas son rocas conformadas por clastos del tamaño de la arena, compuestos principalmente de cuarzo (SiO_2), con menor fracción de feldespatos y otros componentes [5], [7], [8].

En la Figura 1.2 se muestran algunos perfiles tomados en diferentes pozos de la cuenca neuquina. En estos se pueden observar distintos estratos de margas, calizas, fangolitas y limolitas.

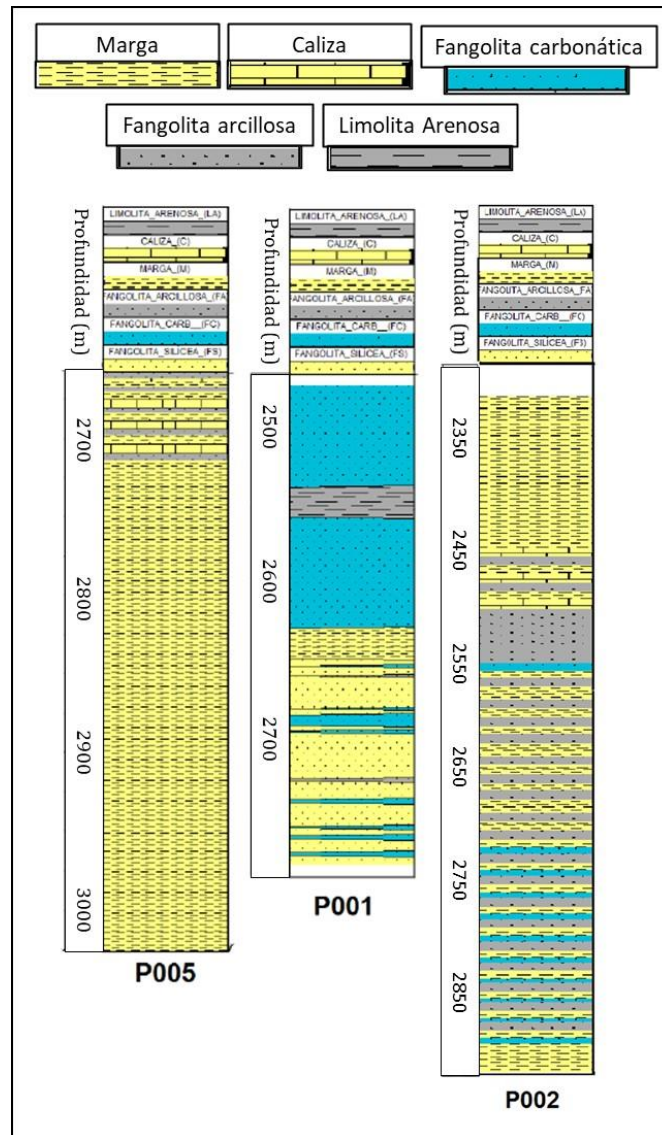


Figura 1.2. Estratigrafía presente en algunos pozos ubicados en la cuenca neuquina, formación VM. Imagen adaptada de Sieben et al. [5]

Vaca Muerta tiene gran importancia para la industria de los hidrocarburos fósiles, ya que conforma la principal roca madre de la Argentina [3].

“En 2010, con la perforación de los primeros pozos, los argentinos tomamos conciencia de que era viable valerse del enorme recurso energético (gas y petróleo) que contiene la Formación Vaca Muerta. Como dijimos, conocíamos desde los tiempos de Weaver su potencial, pero ni la tecnología ni los costos permitían siquiera soñar con aprovecharlo. Hoy, esta situación se ha revertido.” [4]

La extracción de hidrocarburos en Vaca Muerta (Neuquén) comenzó a planificarse en 2013, debido principalmente a las inversiones de YPF. En 2013, la empresa firmó un convenio con Chevron para la exploración y explotación no convencional en Vaca Muerta. En ese momento comenzaron un proyecto piloto que implicó una inversión de 1.240 millones de dólares y la perforación de 161 pozos. Unos meses después se firmó un convenio que dispuso la perforación de 170 pozos más y una inversión conjunta de más de 1.600 millones de dólares.

Según informes gubernamentales, al día 31 de abril de 2022, se han perforado 1.630 pozos en la formación Vaca Muerta (*shale*) en la Provincia de Neuquén [9].

1.2. Producción de hidrocarburos en reservorios no convencionales

En la presente sección se mencionan las operaciones, de interés para esta tesis, mediante las cuales se prepara un pozo para la producción de hidrocarburos. Esto implica principalmente preparar el fondo del pozo según las especificaciones requeridas, instalar la tubería de producción y sus herramientas de fondo de pozo asociadas, así como punzar y estimular hidráulicamente según sea necesario.

Es importante destacar que no existen normas o procedimientos específicos para elaborar un plan de explotación. Se requiere evaluar y conocer el yacimiento para determinar estrategias óptimas en cada caso. El objetivo final es producir petróleo y gas de manera segura, eficiente y rentable.

1.2.1. Revestimiento del pozo

La decisión de revestir y cementar un pozo para producción o taponarlo y abandonarlo como un pozo seco depende en gran medida de la evaluación de la formación que se determina mediante el perfilaje del pozo.

Una vez que el perfilaje indica la existencia y la profundidad de las formaciones que probablemente producirán volúmenes comerciales de hidrocarburos, se coloca una tubería de revestimiento de acero (*casing*) en el pozo y se bombea cemento detrás de ella. Luego, se desplaza el lodo de perforación inyectando al pozo un fluido de terminación. Este puede ser un fluido transparente o una salmuera formulada para que no reaccione con la formación [10], [11].

Casing de acero

Consiste en segmentos de tubería de acero que se une para formar un tubo hueco continuo, la tubería de revestimiento se introduce en el pozo. Los diferentes niveles del pozo definen qué diámetro de revestimiento se instalará. Conocido como un programa de revestimiento, los diferentes niveles incluyen revestimiento de producción, revestimiento intermedio, revestimiento de superficie y revestimiento de conductor [11]–[13]. El diseñador de pozos debe diseñar la tubería de revestimiento para que tolere una diversidad de fuerzas, tales como aplastamiento, explosión y falla por tracción, además de las salmueras químicamente agresivas. La mayoría de las uniones de la tubería de revestimiento se fabrican con roscas macho en cada extremo, y se utilizan acoplamientos de corta longitud con roscas hembra para unir entre así las diferentes uniones de tubería de revestimiento, o bien las uniones de la tubería de revestimiento pueden ser fabricadas con roscas macho en un extremo y roscas hembra en el otro [14]–[17]. La tubería de revestimiento se baja para proteger formaciones de agua dulce, aislar zonas de pérdida de circulación o aislar formaciones con gradientes de presión significativamente diferentes. La operación durante la cual la tubería de revestimiento se coloca en el pozo se conoce generalmente como "bajada de la tubería". La tubería de revestimiento se fabrica normalmente con acero al carbono común que es tratado térmicamente para lograr resistencias variables, pero también puede fabricarse especialmente con acero inoxidable, aluminio, titanio, fibra de vidrio y otros materiales.

Durante la introducción de la tubería de revestimiento, uno de los problemas que puede afectar el éxito o el fracaso de la operación de cementación, sería el que se originen presiones que pueden ocasionar pérdidas de circulación que básicamente se pueden originar durante la introducción incorrecta de la tubería. La velocidad de introducción deberá calcularse antes de iniciar la operación de introducción, velocidad que estará sujeta por la densidad del lodo de perforación, longitud de la columna, espacio entre tubería y agujero y accesorios de la tubería. En la práctica se ha observado que no es conveniente una velocidad de introducción mayor de 20-34 segundos por tramo de 12 metros.

Cementado

El siguiente paso en la terminación de un pozo consiste en cementarlo. Esto incluye bombear lechada de cemento al pozo para desplazar los fluidos de perforación existentes y llenar el espacio entre el *casing* de acero y las paredes de la formación perforada [18]–[20].

Una operación deficiente de la cementación primaria de tubería de revestimiento, origina continuas dificultades en la vida productiva de los pozos, además de las operaciones costosas necesarias para corregir esta anomalía. Por este motivo, se debe realizar un programa bien establecido para llevar a cabo una operación exitosa, desde su planeación en el gabinete, los materiales, aditivos, diseño del tipo de lechada, baches lavadores, espaciadores, equipo y accesorios a utilizar, así mismo en el campo realizar la operación exactamente como se programó, cumplir con la densidad de la lechada diseñada, presiones y gasto de bombeo para terminar la operación exitosamente. Finalmente se elaborará el reporte final de la operación, que incluirá el ajuste final de la tubería de revestimiento indicando grado, peso y rosca, número de centradores utilizados, presiones de operación, mencionar si se presentó alguna falla, indicar si la circulación de lechada fue normal o se presentaron pérdidas, el tiempo de fraguado y el programa de terminación, entre otros [16], [21].

Luego del cementado del pozo se ejecuta un registro sónico de evaluación de adherencia del cemento para asegurarse de que el revestimiento no tenga fallas. En caso de existir fallas, se soluciona el problema efectuando orificios en el *casing* de acero a las profundidades apropiadas e inyectando cemento a través de estos orificios.

Tubería de producción

Comúnmente denominada *tubing*, es una tubería de menor diámetro que se baja al pozo por el interior del *casing*, y que actuará como medio de transporte de los hidrocarburos hacia la superficie. Al igual que el *casing*, el *tubing* consta de segmentos caños rectos unidos por acoples [17]. Sin embargo, es diseñado con el fin de un transporte. El diámetro del *tubing* acordado durante la planificación, es lo que determinará las medidas de perforación del pozo, del *casing* y del cementado [22], [23].

1.2.2. Terminación de pozos

Después de cementada la última tubería de revestimiento del pozo, se llevan a cabo una serie de procesos denominados, en su conjunto, terminación de pozos. Esto se efectúa con el fin de dejar el pozo produciendo hidrocarburos, o taponado, si así se determina. Este proceso es complejo e incluye muchas etapas operativas [16], [24], con el objetivo final de obtener una producción óptima de hidrocarburos al menor costo. Debido a la alta complejidad del proceso, se mencionarán solamente las etapas de relevantes para esta tesis: estimulación hidráulica y punzado.

1.2.3. Operación de estimulación hidráulica para la producción de hidrocarburos

La estimulación hidráulica es un proceso que tiene por objetivo generar fracturas en la formación para mejorar la permeabilidad del reservorio y, por lo tanto, la producción de hidrocarburos del pozo. Como se mencionó en la sección 1.2.2, la estimulación hidráulica es una operación que pertenece a la terminación de pozos. Inyectando una mezcla de fluidos a elevadas presiones (denominado fluido de fractura), las fracturas se generan y propagan desde el pozo hacia el interior de la roca reservorio. La presión necesaria para mantener abierta y propagar la fractura se denomina presión de fractura.

La formación y propagación de estas fracturas se da generalmente debido a que se abren fisuras microscópicas preexistentes en estas rocas. La energía producida por la inyección del fluido de fractura crea nuevos canales en la formación, permitiendo incrementar la extracción de hidrocarburos [25]. Las fracturas generadas tienen generalmente amplitudes de 1 a 20 mm de espesor [26], [27].

La estimulación hidráulica a menudo se realiza secuencialmente a múltiples profundidades, o etapas, en un pozo, correspondiente a la ubicación de las regiones productoras de hidrocarburos. Luego de terminar cada etapa se coloca un tapón que impide la circulación de los fluidos hacia la superficie del pozo. De esta manera se puede proceder con la etapa siguiente. Concluido el proceso de fractura de todas las etapas, los tapones se pueden retirar o perforar paulatinamente y el pozo devuelve parte del fluido inyectado, acompañado del hidrocarburo y agua originalmente presente en la roca. Al cabo de un tiempo determinado (horas o días, dependiendo

el caso), el pozo ya está listo para producir un flujo de hidrocarburo durante años o décadas [28], [29].

Una etapa fundamental, que debe efectuarse previamente para llevar a cabo la estimulación, es el punzado (también denominado punzonamiento o cañoneo), ya que de este depende la conexión entre el reservorio productor de hidrocarburos y el interior del pozo, permitiendo el flujo de hidrocarburos de forma eficiente. Por medio del punzado se prepara al pozo para efectuar la operación de estimulación hidráulica. El diseño de los punzados constituye una parte integral en el planeamiento de la terminación de pozos, en el que se tiene en cuenta las condiciones del yacimiento, las características de la formación y las exigencias del pozo [30]. En la Figura 1.3 se esquematiza un proceso general de punzado.

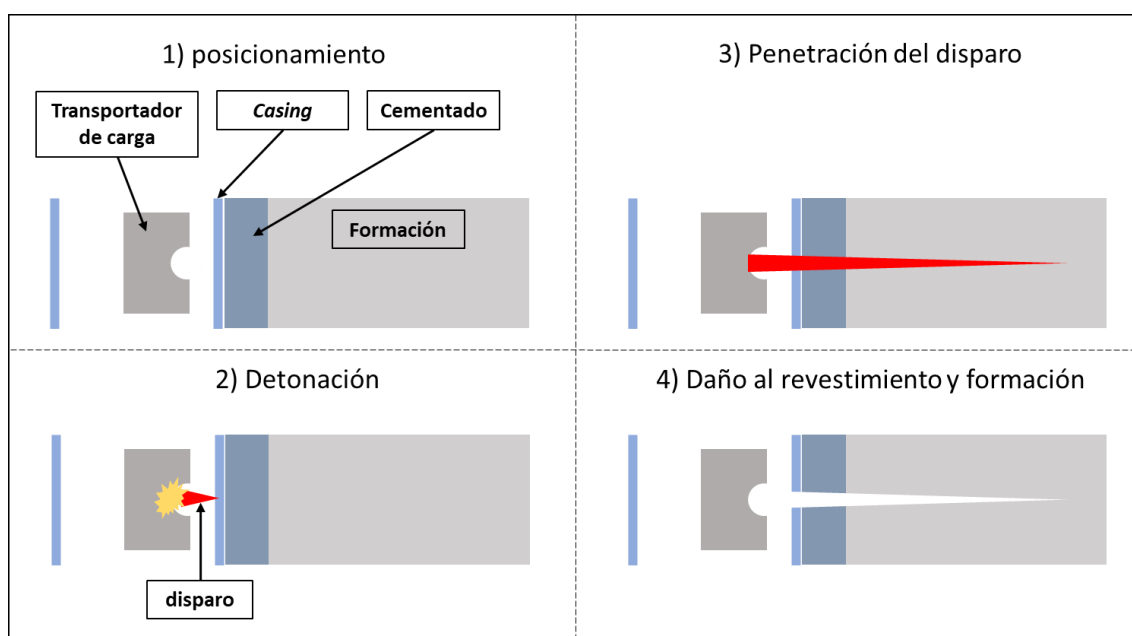


Figura 1.3. Secuencia cronológica simplificada de un punzado, desde el momento en que se posiciona la herramienta [30], [31].

Todo pozo entubado debe ser perforado para que los hidrocarburos fluyan desde el reservorio hacia el interior del pozo o, que los fluidos de fractura sean inyectados desde el pozo hacia el reservorio durante la estimulación hidráulica. Los punzados desempeñan un papel fundamental en la producción de hidrocarburos, desde las pruebas de pozos para la evaluación del yacimiento hasta la completación e intervención de remediación o reacondicionamiento del pozo, constituyendo un elemento clave para el éxito de la exploración y explotación, la optimización

económica en la producción del pozo de petróleo y/o gas, la productividad del pozo a largo plazo y la recuperación eficiente de los hidrocarburos. Para efectuar esta operación, el diámetro del pozo condicionará el diámetro exterior de los cañones y, de acuerdo a este, tendrán mayor o menor penetración en el revestimiento y la formación [16], [24], [30], [32], [33].

En la Figura 1.4 se muestran esquemas simplificados de la disposición final del pozo luego de completar una operación de estimulación hidráulica en pozos verticales y horizontales.

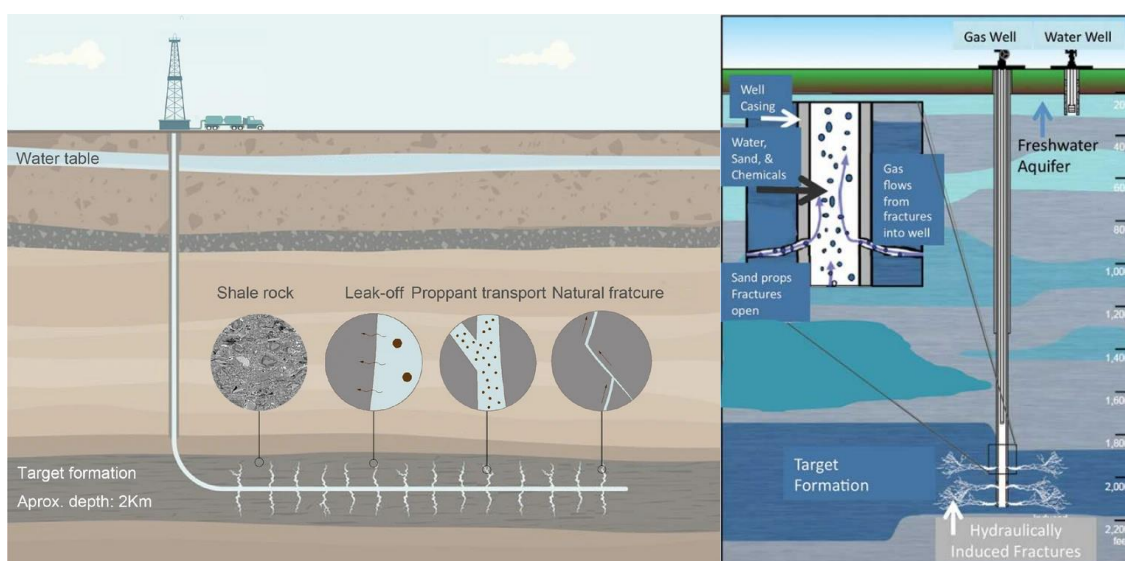


Figura 1.4. Disposición de un pozo y formación petrolífera luego de una operación de estimulación hidráulica. Pozo horizontal (izquierda) y, pozo vertical (derecha) [26], [34].

En la Figura 1.5 se muestra un gráfico con la proporción de los distintos componentes del fluido de fractura. El componente mayoritario de este fluido es el agua (aproximadamente 90 % p/p). En menores proporciones (< 1 %), se agregan aditivos con distintas funcionalidades, como reductores de fricción, inhibidores de corrosión, reguladores de pH, gelificantes, etc. Todos los aditivos que componen el fluido de fractura tienen una función crítica para asegurar el éxito de la operación de estimulación hidráulica y optimizar la productividad del reservorio. El segundo componente mayoritario del fluido son los agentes de sostén (AS), también denominados *proppants*, y su función principal es apuntalar las fracturas y mantenerlas abiertas cuando se libera la presión de bombeo. Además, luego de empaquetarse en la fractura, los AS deben presentar una permeabilidad adecuada para la extracción de los hidrocarburos.

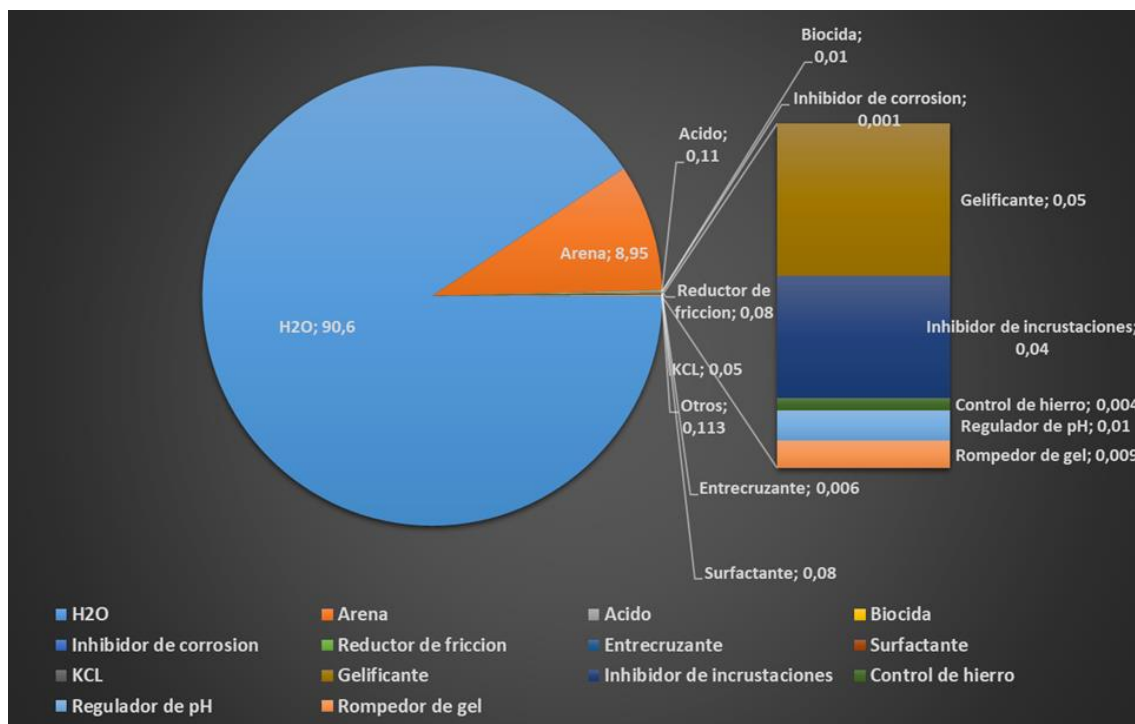


Figura 1.5. Distribución en peso de los distintos componentes en los fluidos de fractura (datos extraídos de Arthur et al. [35], [36])

La operación de estimulación hidráulica demora de decenas de minutos a algunas horas [37], [38]. Por lo general, se pretende que los fluidos y las partículas solo se inyecten en la veta objetivo y no en las estratificaciones que se encuentran por encima y por debajo. Esto se logra a través de una caracterización precisa del subsuelo para que la perforación y la posterior inyección solo ocurran en la región planificada. Por otro lado, en pozos horizontales los tratamientos de fractura están diseñados para producir una fractura que crece verticalmente a través de varios estratos delgados adyacentes debido a que estimularlos individualmente no sería rentable.

La aplicación de la estimulación hidráulica en la exploración de petróleo y gas comenzó en 1947 y se aplicó por primera vez en la industria alrededor de 1949. Desde entonces, la industria ha estado utilizando esta operación para la estimulación de yacimientos y la recuperación mejorada de petróleo (EOR). Esta operación es uno de los aspectos fundamentales para el desarrollo de los recursos de gas natural. La mejora industrial en la perforación horizontal ha hecho posible la extracción de gas natural con grandes mejoras económicas en las formaciones tipo *shale*.

1.3. Agentes de sostén usados en estimulación hidráulica

Como se mencionó anteriormente, los agentes de sostén (AS) son sólidos granulares que se inyectan al pozo, durante las etapas de estimulación hidráulica, junto con el fluido de fractura. Su función principal es la de mantener abiertas las fracturas cuando se libera la presión de bombeo, permitiendo que fluyan los hidrocarburos para ser extraídos [39]–[41].

Se introdujeron por primera vez en las décadas de 1940 y 1950 en forma de arena común dragada del río Arkansas [35], [42]. Durante los próximos 30 a 40 años, se desarrollaron AS de cerámica y arenas revestidas con resina, entre otros, para satisfacer las distintas necesidades de las operaciones de pozo.

Una propiedad muy importante que se debe evaluar de los agentes de sostén es la conductividad que estos proporcionan al ubicarse en una fractura. La conductividad, básicamente es el producto entre el ancho de la fractura y la permeabilidad, que proporciona el agente de sostén, para un esfuerzo de confinamiento determinado.

La permeabilidad de los AS usados generalmente es de 100 a 200 *Darcys* cuando no hay esfuerzo aplicado [27]. Sin embargo, la conductividad de la fractura disminuirá durante la vida del pozo debido al aumento del esfuerzo sobre los AS, la corrosión bajo tensión, el aplastamiento y empotramiento del AS dentro de la formación, entre otros factores [27], [43]. El esfuerzo efectivo sobre el AS es la diferencia entre el esfuerzo in-situ y la presión fluyendo en la fractura. Cuando el pozo está produciendo, el esfuerzo efectivo aumentará normalmente debido a la disminución de la presión de fondo. El esfuerzo in-situ disminuirá con el tiempo conforme declina la presión en el yacimiento. En la Figura 1.6 se ilustran los principales parámetros que determinan la conductividad de una fractura.

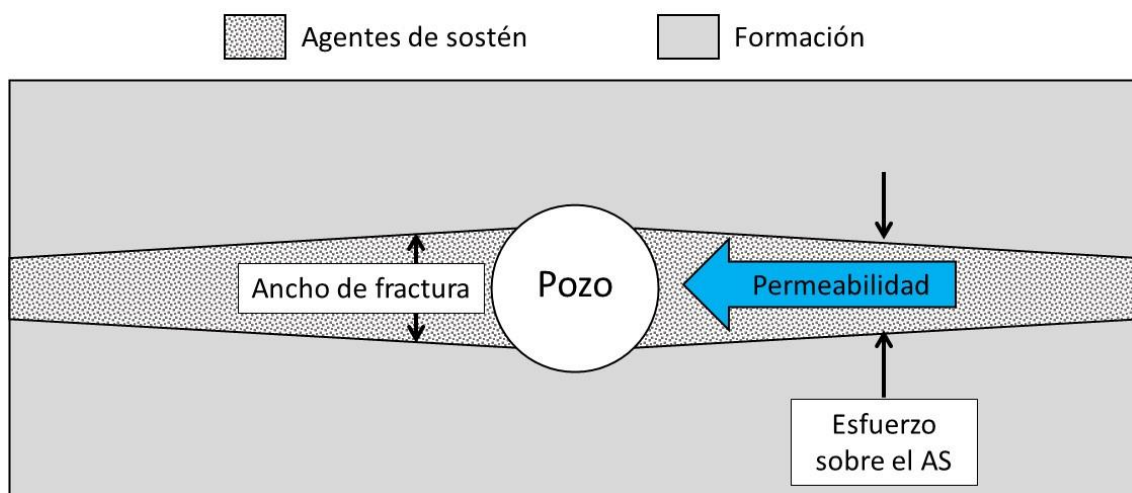


Figura 1.6. Parámetros que determinan la conductividad de una fractura.

Hoy en día, la mayoría de los AS pueden clasificarse en tres niveles, que se dividen según su conductividad a los fluidos: arena sin recubrimiento (nivel 3), arena con recubrimiento de resina de nivel 2 y cerámica de nivel 1 (Figura 1.7). En el nivel superior, los AS proporcionan una mayor conductividad y durabilidad de los canales generados, lo que conduce a una mayor producción de hidrocarburos. El aumento de la conductividad se rige por la forma del AS, la uniformidad de su tamaño, las características de la superficie y la resistencia mecánica [35].

Actualmente, en Argentina no se producen agentes de sostén cerámicos ni agentes de sostén resinados, y las empresas petroleras dependen de su importación para utilizar estos productos en pozos que así lo requieran.

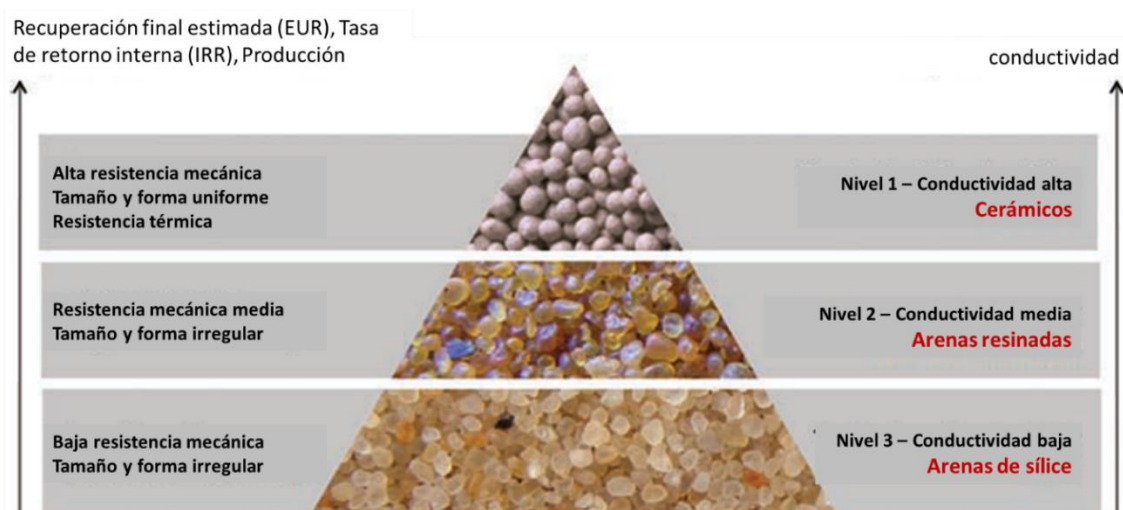


Figura 1.7. Triángulo de conductividad de los agentes de sostén, muestra los distintos niveles y sus principales propiedades [44].

Otro parámetro relevante que influye en la conductividad de los AS, es su granulometría. La granulometría de los AS se mide luego de ser tamizados, mediante su retención entre un tamiz superior (de malla gruesa) y un tamiz inferior (de malla más fina). Por ejemplo, una muestra de AS que atraviesa un tamiz de malla 30 (tamiz de 30 hilos por pulgada) y queda retenido en un tamiz de malla 70 (70 hilos por pulgada), se especifica como un AS de malla #30/70. El uso de AS de mallas específicas durante las operaciones de estimulación se debe principalmente a la necesidad de generar una determinada permeabilidad en las fracturas [45], [46]. Si se mezclan AS de malla muy distinta, por ejemplo 20/40 y malla 100, los granos más finos se meterán en los huecos generados por el empaquetamiento de los más grandes, como se muestra en la Figura 1.8. Esto disminuye la permeabilidad del lecho y, en consecuencia, la productividad del pozo.

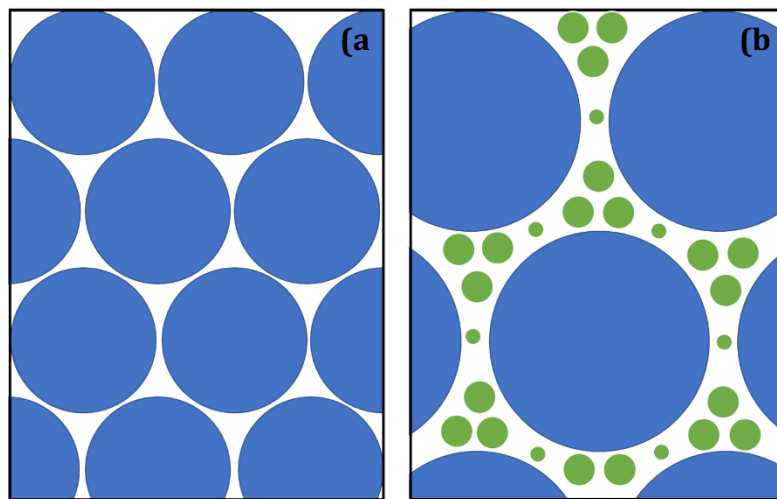


Figura 1.8.Empaquetamiento de agentes de sostén. a) granos de tamaño uniforme y, b) granos pequeños alojados en los espacios intersticiales de granos de mayor tamaño.

1.4. Problemática: incertidumbre en la geometría de la fractura hidráulica

Un parámetro muy importante en la estimulación hidráulica multietapas es la geometría de la fractura. Conociendo las distintas características y dimensiones de una fractura se pueden optimizar las operaciones de estimulación. Estas características se pueden aproximar por modelados computacionales, que tienen en cuenta las propiedades mecánicas de la roca, el fluido inyectado, las condiciones de bombeo y los esfuerzos generados, entre otros.

Para que se inicie una fractura, la presión ejercida por el bombeo debe ser mayor al esfuerzo mínimo que ejerce la formación en esa región. Se denomina esfuerzo, a la fuerza que soporta un cuerpo sólido por unidad de superficie. El esfuerzo puede ser distinto en diferentes direcciones.

Además, la fractura se propagará perpendicularmente a donde se tenga el menor esfuerzo principal. En algunas formaciones de poca profundidad, el menor esfuerzo es el de sobrecarga (esfuerzo ejercido por el propio peso del material rocoso que se encuentran encima de la fractura), por lo que el plano de fractura crecerá horizontalmente. Sin embargo, en yacimientos con profundidades mayores a 300 metros, el esfuerzo mínimo posiblemente sea horizontal, resultando en un plano de fractura vertical. En la Figura 1.9 se ilustran una fractura vertical y una fractura horizontal, con los correspondientes esfuerzos mínimos que las determinan, ambas generadas a partir de un pozo vertical [27], [43].

Es importante destacar que, en pozos verticales no convencionales, las profundidades son mayores a los 2000 metros, por lo que las fracturas generadas serán de tipo vertical.

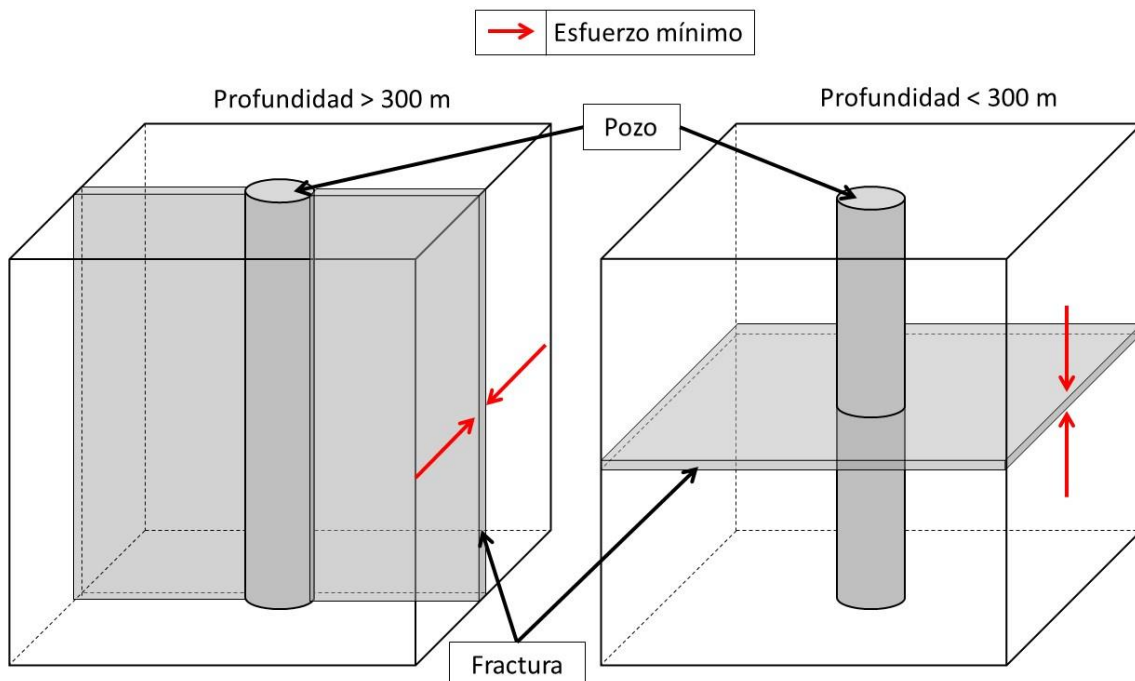


Figura 1.9. Esquema simplificado de una fractura vertical (izquierda) y fractura horizontal (derecha) generadas a partir de un pozo vertical. Las flechas rojas indican la dirección en la cual se da el esfuerzo mínimo.

La altura de fractura efectiva (h_f) es aquella abierta al flujo de hidrocarburos una vez que es liberada la presión de bombeo. Esta es controlada por la mecánica de las rocas, que incluye el perfil de esfuerzos de la formación y la presión neta. A medida que aumenta la diferencia entre el perfil de esfuerzos ($\Delta\sigma$) entre los estratos de la formación, la altura de la fractura se reduce y la longitud de la fractura aumenta (situación ideal para el fracturar); en cambio, si el perfil de esfuerzos disminuye, la altura de la fractura crece y la longitud de la fractura se reduce. Este comportamiento se representa en la Figura 1.10. Si la presión neta es menor al diferencial de los perfiles de esfuerzos, la fractura hidráulica creada será perfectamente confinada en el espesor de la formación productora [27], [43].

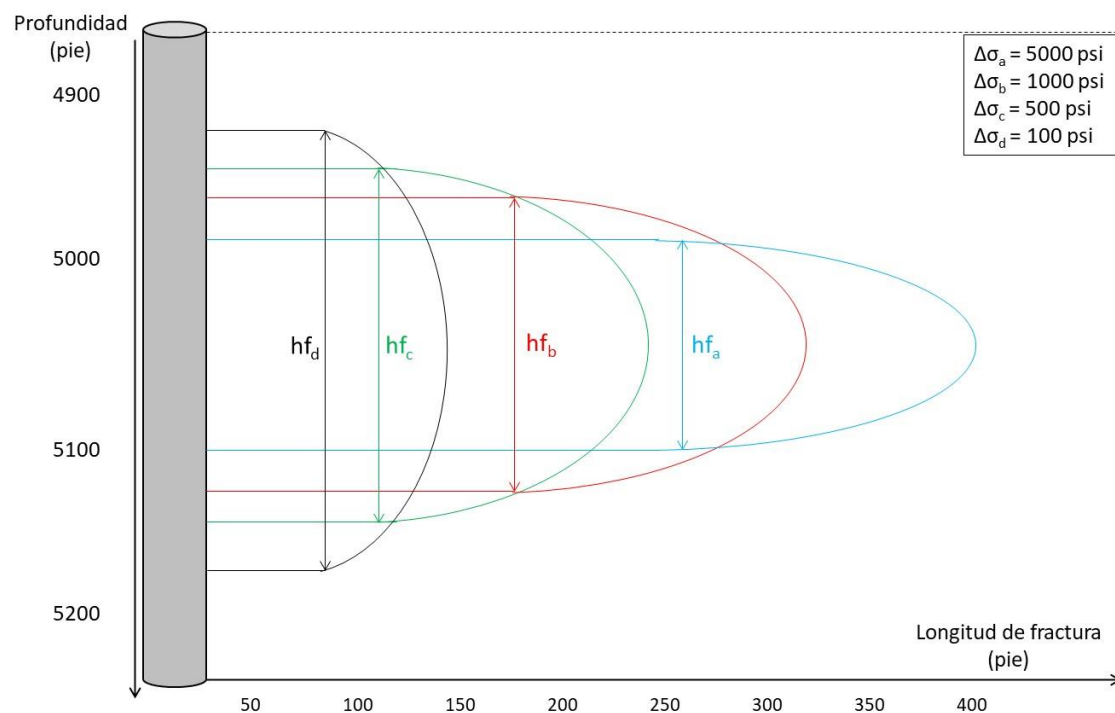


Figura 1.10. Esquema representativo de la altura de fractura dada para distintos $\Delta\sigma$ presentes entre los estratos de la formación. Imagen adaptada de Álvarez López Blanca, 2012 [27].

Actualmente se realizan predicciones teóricas basadas en modelos geomecánicos ya que no se dispone de suficiente información experimental in-situ. Por este motivo, se desconoce con exactitud la ubicación y la geometría de las fracturas producidas luego de la operación y, es posible que ciertas zonas de interés no se logren estimular debido a regímenes de esfuerzos desconocidos, anomalías en la formación y/o problemas en los punzados. Además, es importante conocer si la fractura se ha

extendido dentro o fuera del intervalo de interés. Toda la información mencionada es de gran importancia para evaluar la eficiencia del tratamiento de estimulación y optimizar las estrategias de completación del pozo. Esto permite planificar operaciones de remediación o utilizar la información para el diseño de tratamientos de pozos futuros en el desarrollo del campo [47], [48].

1.5. Perfilaje de pozos mediante herramientas de *logging* de neutrones

El perfilaje de pozos es una actividad, dentro de la exploración y explotación de hidrocarburos, mediante la cual se miden parámetros relacionados con propiedades geológicas o petrofísicas de las formaciones y del pozo, en regiones de interés. Por ejemplo, algunos perfiles dan información acerca de los fluidos presentes en los poros (agua, petróleo o gas) permitiendo obtener una descripción de la roca y evaluar si puede producir hidrocarburos.

Actualmente existe una gran variedad de herramientas de perfilaje de pozos (denominadas comúnmente herramientas de *logging*). Los parámetros físicos medidos son variados y pueden consistir en mediciones de propiedades eléctricas, ondas de sonido, espectroscopia de rayos gama y espectroscopía de neutrones, entre otras.

Históricamente, la herramienta de registro de neutrones fue el primer dispositivo nuclear que se utilizó para obtener una estimación de la porosidad de la formación. El principio de medición se basa en el hecho de que el hidrógeno, con su sección eficaz de dispersión relativamente grande y su masa pequeña, es muy eficiente en la desaceleración de neutrones rápidos. Una medida resultante de la interacción de los neutrones de una fuente de alta energía con una formación, puede relacionarse con su contenido de hidrógeno. Dado que el hidrógeno en la formación a veces se encuentra en forma de hidrocarburos o agua y tiende a alojarse en los espacios porosos, se puede correlacionar con la porosidad de la formación. El desarrollo de métodos para cuantificar la extracción de porosidad a partir de la medición de neutrones comenzó en la década de 1950 y continúa en la actualidad [49]–[51].

Una versión simple del dispositivo consiste en una fuente emisora de neutrones rápidos, dos detectores, y dos blindajes ubicados entre la fuente y los detectores, que actúan como escudo al paso directo de los neutrones.

La relación entre la tasa de detección y propiedades de la formación está determinada por el transporte de neutrones. Las propiedades del material afectan el proceso de transporte, influyendo en la distribución espacial y de energía de la población de neutrones y, en consecuencia, en la tasa de reacciones en el detector. En la Figura 1.11 se ilustra de forma simple este transporte. Las líneas a trazos simbolizan caminos aleatorios que recorren los neutrones al atravesar la formación.

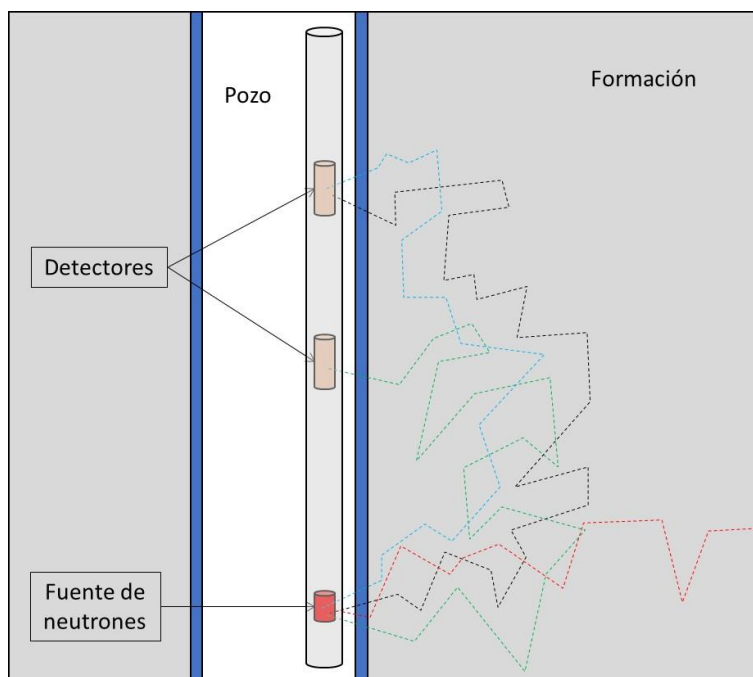


Figura 1.11. Esquema simplificado del transporte de neutrones a través de una formación.

Los neutrones pueden clasificarse de acuerdo a su energía. Para las aplicaciones de *logging* de neutrones, los neutrones rápidos se definen en un rango amplio de energías que van desde los 10 eV hasta decenas de MeV [51]. Entre 0,5 eV y 10 eV se definen los neutrones epitérmicos y, finalmente, los neutrones con energías menores a 0,5 eV, en esta tesis son considerados neutrones térmicos.

En la Figura 1.12 se muestra la clasificación mencionada y en la misma se esquematiza la distribución de energías de las fuentes de neutrones D-T y fuentes químicas utilizadas en herramientas de *logging*.

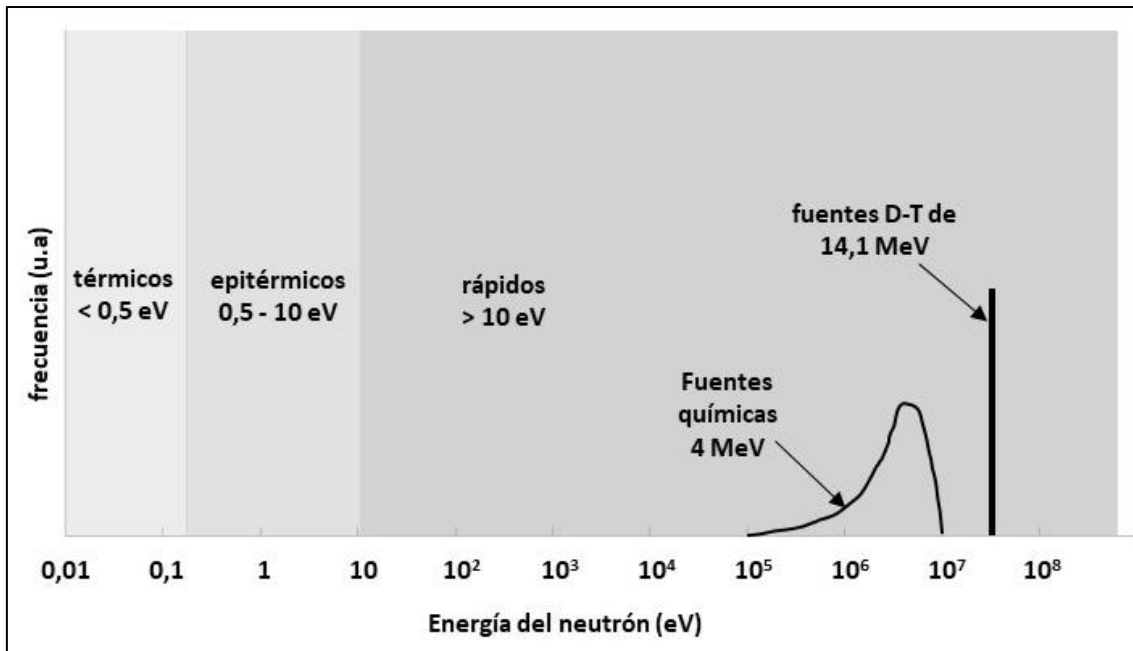


Figura 1.12. Clasificación de los neutrones de acuerdo a su energía. Imagen adaptada de Ellis et. al.[51].

De los diferentes tipos de interacción de los neutrones con la materia, la dispersión elástica y dispersión inelástica son las responsables de las trayectorias aleatorias que siguen los neutrones al dispersarse y de la reducción de su energía. Un neutrón rápido emitido por la fuente, pierde energía al interactuar con núcleos atómicos del medio circundante (fluido del pozo, *casing*, cemento, formación), dispersándose en el proceso. La energía se reduce más eficientemente en colisiones con núcleos de masa no muy diferente a la masa del neutrón. Por lo tanto, el hidrógeno y otros elementos de baja masa atómica son bastante efectivos para reducir la energía de los neutrones rápidos (denominado efecto moderador).

Finalmente, si un neutrón, luego de ser moderado, llega al detector con energía de un neutrón térmico, puede ser detectado.

Además, los neutrones pueden ser absorbidos por los núcleos de los elementos con los que interactúan mediante una reacción nuclear de captura, produciendo un núcleo compuesto, que luego se desexcita emitiendo rayos gama característicos, como se muestra en la Ecuación 1.1.



Donde n es el neutrón incidente A_ZX es el núcleo objetivo, Z su número atómico, A la masa del núcleo y γ un rayo gama característico emitido por el núcleo al desexcitarse.

Al analizar la energía de estos rayos gama, se puede realizar un análisis químico selectivo de la formación. Esto es especialmente útil para identificar los minerales presentes en la roca. La interacción de neutrones de mayor energía con la formación permite, por ejemplo, una determinación directa de la presencia de hidrocarburos a través de la relación de átomos de carbono (C) y oxígeno (O), denominada relación C/O.

Una medida física relacionada con la probabilidad de que ocurra un proceso de interacción entre un neutrón y un núcleo atómico (dispersión elástica, dispersión inelástica y proceso de captura) es la sección eficaz. Esta es una propiedad intrínseca de cada isótopo y depende de la energía de los neutrones incidentes. La sección eficaz total, de la interacción entre un núcleo objetivo y un neutrón de energía determinada, es la suma de las secciones eficaces de los tres procesos [52], [53].

En particular, la sección eficaz de captura (σ) de neutrones térmicos, varía como $1/v$ a bajas energías, donde v es la velocidad del neutrón, siendo esta la principal forma en que se eliminan los neutrones del sistema. Por lo tanto, elementos que presenten elevada sección eficaz de captura de neutrones térmicos, absorben neutrones, suprimiendo la tasa de conteos en el detector.

1.5.1. Fuente de neutrones

Existen dos tipos de fuentes de neutrones utilizadas en este tipo de herramientas, las fuentes radiactivas químicas (como la fuente ${}^{241}\text{Am-Be}$) y los generadores de neutrones tipo D-D y D-T. En esta tesis se describe la fuente D-T, la cual fue modelada en las simulaciones computacionales y utilizada en el piloto de campo (capítulos 2 y 7).

La fuente de neutrones D-T posee dos isótopos del hidrógeno: deuterio (${}^2\text{H}$) y tritio (${}^3\text{H}$). Iones de ${}^2\text{H}$ se aceleran hacia un objetivo cargado con ${}^3\text{H}$, produciendo una reacción nuclear de fusión y la emisión de neutrones rápidos con energías que se distribuyen alrededor de 14,1 MeV, siendo esta la energía predominante. En la Figura 1.13 se esquematiza de forma simplificada una fuente de neutrones y sus

componentes principales. En la Ecuación 1.2 se representa la reacción nuclear involucrada.

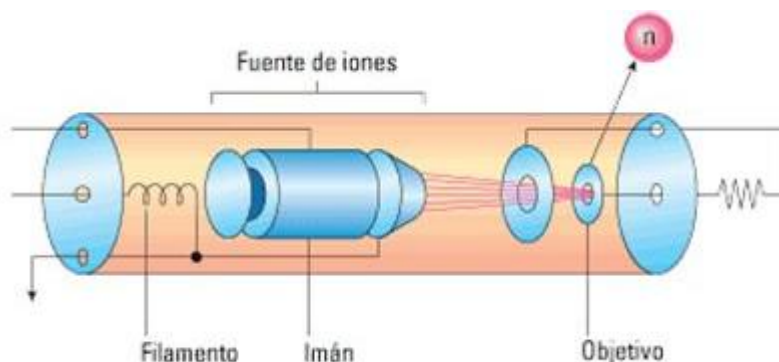
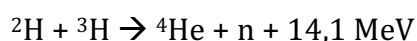


Figura 1.13. Esquema de una fuente de neutrones D-T de 14,1 MeV [54].



Ecuación 1.2

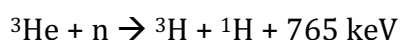
Si bien estas fuentes son costosas y complejas en su construcción, presentan distintas ventajas sobre las demás fuentes de neutrones. En primer lugar, la alta energía de 14,1 MeV (ver Figura 1.12) permite evaluar reacciones como, por ejemplo, la relación C/O que permite estimar la saturación de hidrocarburos en la roca [51], que no serían posibles con otras fuentes convencionales de menor energía. Además, esta fuente se puede apagar cuando sea necesario, a diferencia de las otras fuentes que son de emisión permanente.

1.5.2. Detector de neutrones

El método utilizado para la detección de neutrones es un proceso de dos pasos. Primero, los neutrones colisionan con un núcleo y se da una reacción en la que se producen partículas cargadas. Luego, las partículas cargadas se detectan a través de su capacidad ionizante.

El elemento sensible a los neutrones más utilizado en los detectores y de interés para esta tesis es el ^3He (gas). Cuando un neutrón de baja energía (térmico o epitérmico) colisiona con núcleo de ^3He , se produce una reacción de captura, denominada $^3\text{He}(n,p)$, formando un núcleo compuesto inestable. Este luego se descompone en un protón y un tritón ($^3\text{H}^+$), los cuales generan un pulso eléctrico en

el detector que se puede correlacionar con la tasa de reacción de neutrones [51], [55]. La reacción ${}^3\text{He}(n,p)$ se representa en la ecuación 1.3.



Ecuación 1.3

La sección eficaz del ${}^3\text{He}$ para la reacción ${}^3\text{He}(n,p)$, que ocurre en el detector, aumenta notablemente con la disminución de la energía de los neutrones de la forma $1/\sqrt{E}$. Por lo tanto, los detectores de neutrones de ${}^3\text{He}$ presentan una alta sensibilidad para la detección de neutrones de baja energía. Para neutrones térmicos (0,025 eV), la sensibilidad de detección con un detector de diámetro D y presión p es aproximadamente el 90 % para D x p = 8 pulgadas x bar, 70 % para 4,5 pulgadas x bar, y 50 % para 2,5 pulgadas x bar [56].

Estos detectores tienen varias ventajas sobre otros tipos de detectores, como su alta eficiencia para detectar neutrones térmicos y su capacidad para medir el espectro completo de los neutrones. Además, son altamente insensibles a la radiación de fotones, evitando la interferencia de estos. Sin embargo, también tiene algunas desventajas, como su alto costo y su limitada disponibilidad debido a la escasez del isótopo ${}^3\text{He}$.

Debido a su versatilidad y sensibilidad, existe un amplio campo de aplicaciones para los contadores proporcionales de ${}^3\text{He}$, para el monitoreo de la radiación de neutrones naturales, para aplicaciones industriales en el rango de tecnologías nucleares, en métodos de medición de humedad, en exploración de petróleo, gas y minerales, y en la investigación material [56], [57].

1.5.3. Detector de fotones gama

El mecanismo de detección de rayos gama se da en un proceso de dos pasos. Primero, los rayos gama interactúan con el material del detector. Al hacerlo, convierten parte o la totalidad de su energía en radiación ionizante que posteriormente generará electrones energéticos. En la segunda fase, estos electrones son captados por un mecanismo electrónico y se convierten en una señal eléctrica observable [51].

Comúnmente para captar los rayos gama se utilizan cristales de centelleo. En estos, el elemento detector activo también es sensible a la radiación ionizante y a los

electrones energéticos. Cuando estas partículas viajan dentro de la red cristalina, imparten su energía a una cascada de electrones secundarios que finalmente son atrapados por átomos dopados en el material. A medida que los electrones quedan atrapados, se emiten fotones cercanos al espectro visible. Luego, estos fotones son detectados por un tubo fotomultiplicador acoplado ópticamente al cristal y transformados en un pulso eléctrico.

El centellador más utilizado es el ioduro de sodio dopado con talio, NaI(Tl). Este tiene buenas propiedades de absorción de rayos gama y un tiempo de decaimiento de centelleo significativamente rápido ($\approx 0,23 \mu\text{s}$), permitiendo la espectroscopia a altas tasas de conteo [51].

1.6. Agentes de sostén trazables para estimar la geometría de fractura en las cercanías del pozo

1.6.1. Antecedentes

A lo largo de los años se desarrollaron diversos métodos para estimar la zona fracturada dentro de la formación, siendo los registros sísmicos y la microsísmica las técnicas más comúnmente utilizadas, aunque con importantes limitaciones [58]. Otras técnicas para caracterizar la geometría de la fractura y distribución del agente de sostén en la cercanía del pozo involucran el uso de materiales radiactivos agregados al agente de sostén, los cuales pueden detectarse mediante herramientas de registro de rayos gama [59], [60]. Estos materiales trazadores dejaron de emplearse ya que son costosos y presentan problemas asociados a los impactos ambientales negativos y a la seguridad en su manipulación, transporte y almacenamiento.

1.6.1.1 Agentes de sostén trazables no radiactivos

En las últimas décadas se han propuesto nuevos métodos no radiactivos para identificar agentes de sostén en fracturas inducidas, en las patentes US8234072 (Smith et al.) y US8648309 (Smith y Duenckel) [47], [48]. Estos métodos requieren la incorporación de un compuesto trazable con elevada sección eficaz de captura de neutrones térmicos en la formulación del AS, como el gadolinio (Gd) y el samario (Sm). Los fotones emitidos por estos elementos mediante la reacción nuclear (n, γ) pueden ser detectados, en las cercanías del pozo, mediante herramientas

convencionales de *logging* de neutrones. La metodología propuesta utiliza materiales inertes en la formulación de los agentes de sostén, eliminando así los peligros y los problemas regulatorios asociados con el manejo, transporte, bombeo y flujo de materiales radiactivos, por lo que proporciona una opción mucho más ecológica y logística en relación con cualquier opción anterior relacionada con elementos radiactivos.

Un producto de estas características, desarrollado por la empresa Carboceramics, es el CarboNRT. En este, se incorpora y distribuye uniformemente gadolinio en la formulación del material cerámico del agente de sostén. Como el trazador está integrado en la matriz del AS, no se puede disolver ni lavar. Al comparar los registros tomados antes y después de la fractura se puede ubicar el agente de sostén trazable. La medición puede ser efectuada por medio de la supresión que genera el Gd en la tasa de conteo de neutrones, o mediante la detección de los rayos gama característicos [61], [62].

1.6.2. Antecedentes a nivel nacional

Al igual que con los AS cerámicos y los AS resinados, en Argentina no se producen agentes de sostén trazables. Asimismo, la creciente demanda de hidrocarburos por parte de varios aspectos de nuestra sociedad, sumado a la gran cantidad de yacimientos no convencionales presentes en nuestro país, promueven la necesidad de generar conocimientos, productos y tecnologías que acompañen el crecimiento de la industria petrolífera nacional. En este sentido, producir en nuestro país insumos de uso masivo, como los agentes de sostén, fue uno de los temas más relevantes de los últimos quince años. A continuación, se presentan una secuencia de sucesos que sentaron las bases necesarias para desarrollar la industria de agentes de sostén a nivel nacional y, particularmente, de los AS trazables desarrollados en este trabajo.

Año 2011 (Contrato CETMIC-YPF, etapa 1 / carácter confidencial): se comienza con la caracterización mineralógica, morfológica, estructural, microestructural y mecánica de agentes de sostén cerámicos comerciales importados y de arenas naturales, utilizados ampliamente en la industria petrolífera a nivel internacional.

Año 2012 (Contrato CETMIC-YPF, etapa 2 / carácter confidencial): se estudia y desarrolla la ingeniería inversa de agentes de sostén cerámicos bauxíticos y caoliníticos. Se evalúa la prefactibilidad de sustituir importaciones por materias primas y productos de producción nacional.

Período 2012-2017 (Fonarsec Nano Petro / YTEC – CETMIC – INIFTA): Durante este periodo se aplicaron tecnologías cerámicas de avanzada para el desarrollo de AS cerámicos. Esto involucró un proceso de investigación y desarrollo de AS de segunda y tercera generación. Se estudió, por un lado, la incorporación de agentes porógenos y de ligas cerámicas fosfóricas para producir AS de baja densidad [39]. Al mismo tiempo, se estudió el desarrollo de agentes de sostén cerámicos ultra duros mediante la incorporación de recubrimientos basados en arcillas enriquecidas con sales de zirconia y alúmina [63], y el desarrollo de AS cerámicos mediante incorporación de Gd y B en su formulación *bulk* [64], [65].

A su vez, Y-TEC ha participado en el proyecto de producción de arenas de YPF desde abril de 2013 con la finalidad de fortalecer sus capacidades, equipamiento y formación de sus técnicos y tecnólogos, para poder desarrollar en el mediano plazo formulaciones propias que se ajusten a las necesidades de los yacimientos de YPF.

En 2014 se priorizó el uso de resinas fenólicas tipo novolaca debido a que este tipo de resina es ampliamente utilizada y conocida para el recubrimientos de agentes de sostén a nivel mundial [66], [67].

En 2016 se decide evaluar nuevas arenas nacionales para la producción de AS y, además, comenzar a estudiar el impacto de distintas variables de procesamiento sobre la calidad de las arenas resinadas [67].

En 2018, se realizó un estudio que incluyó pruebas en laboratorio con el objetivo de evaluar cómo afectan distintas condiciones en el proceso de fabricación, sobre la resistencia a la rotura de la arena resinada y sobre el rendimiento del proceso. Los resultados fueron comparados con muestras comerciales de referencia [68]. De esta forma se demostró la factibilidad de generar arenas resinadas con las propiedades necesarias para su implementación en pozos petrolíferos de tipo no convencional,

siendo un factor determinante en la calidad de los AS el espesor del recubrimiento de resina [68].

Período 2017 – 2018 (CETMIC): Implementación de simulaciones computacionales basados en el método Montecarlo (MCNP) para el estudio de la detectabilidad de AS trazables en operaciones de pozos de hidrocarburos no convencionales [69]. En este estudio se describió y modeló por primera vez la formación Vaca Muerta con este código y se establecieron los primeros rangos de concentración para los compuestos de óxido de gadolinio y de óxido de samario en una concentración mínima de Gd_2O_3 de 0,4 % en peso y se demostró la posibilidad de utilizar como compuesto trazable alternativo el Sm_2O_3 con una concentración aproximada de 1,25 % en peso.

1.7. Objetivos propuestos para el desarrollo tecnológico de esta tesis

1.7.1. Objetivos generales

- Desarrollar una tecnología que permita brindar información sobre la geometría de la fractura y la ubicación de los AS.
- Estudiar la absorción de neutrones de los agentes de sostén desarrollados mediante simulaciones computacionales, desarrollar modelos realistas y establecer criterios de formulación, diseño, procesamiento y detección.
- Abordar la química y la física de estos sistemas. Y el estudio a escala de laboratorio y planta piloto de agentes de sostén trazables basados en arenas naturales, cerámicos y resinas entrecruzadas.
- Desarrollar nuevas estrategias de diseño de arenas resinadas trazables, mediante la tecnología descripta.

1.7.2. Objetivos específicos

Respecto al modelado y simulación computacional

- Describir la geometría y el modelo material de manera realista de las formaciones, pozos y fractura mediante MCNP.
- Modelar los agentes de sostén basados en arenas naturales recubiertas con resina y adicionada con compuestos de elevada sección eficaz de captura de neutrones térmicos, tales como Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 y B_4C .

- Modelar los equipos de registro para la detección de neutrones en MCNP.
- Realizar los cálculos de transporte en las situaciones de pre y post fractura.
- Caracterizar mediante simulaciones los posibles efectos sobre la tasa de reacción de neutrones al variar parámetros relevantes en las formaciones tales como la porosidad y salinidad.

Desarrollo a escala de laboratorio y planta piloto de los agentes de sostén trazables.

- Estudiar y desarrollar agentes de sostén funcionalizados con alta absorción de neutrones térmicos, mediante la adición de óxidos de gadolinio y samario (Gd_2O_3 y Sm_2O_3 , respectivamente). Evaluar y optimizar estrategias de adición de estos compuestos y el efecto resultante en la performance del AS.
- Evaluar el uso de arenas naturales y AS cerámicos como sustratos. Estudiar y evaluar distintas granulometrías de estos elementos.
- Evaluar distintas resinas novolaca, de procedencia nacional e importadas, para su aplicación en los productos desarrollados. Evaluar el efecto de la proporción de resina adicionada en las propiedades del AS. Estudiar la estructura del recubrimiento de resina mediante estrategias de capa simple y multicapa.
- Ajustes del procesamiento, en escala de laboratorio y planta piloto, de los AS funcionalizados, basado en los resultados obtenidos en las simulaciones computacionales, pruebas experimentales y datos recolectados de literatura.
- Estudiar y optimizar las variables de procesamiento: secuencia de mezclado, tiempos de mezclado temperatura de curado, etc. Establecer criterios para el escalado.
- Desarrollar conocimiento tecnológico para la caracterización de propiedades y comportamientos de los agentes de sostén trazables desarrollados. Optimizar la caracterización de los AS bajo normas internacionales y técnicas relevantes que no son contempladas por las normas. Establecer el efecto en las propiedades mecánicas y la resistencia al deterioro químico de los AS desarrollados, en situaciones que se aproximen a las condiciones de pozo.

Escalado industrial y producción a gran escala de los AS desarrollados

- Ajustes del procesamiento a escala industrial tomando como referencia los parámetros optimizados a partir del desarrollo en laboratorio y planta piloto.
- Ajustar y optimizar la metodología para la fabricación de los agentes trazables a escala industrial.

Validación de la tecnología desarrollada en un piloto de campo

- Bombear los AS desarrollados en un pozo piloto de campo de YPF.
- Realizar registros pre y post fractura con una herramienta de *logging* de neutrones pulsados.
- Muestrear, evaluar y analizar los agentes AS devueltos por el pozo durante el *flowback* y determinar su estabilidad en condiciones de pozo.
- Análisis de resultados del *logging* y determinación de la detectabilidad del AS desarrollado.

Capítulo 2: Modelado computacional de un pozo con fractura hidráulica mediante MCNP

En este capítulo se presenta el código de simulación MCNP utilizado en el modelado del pozo, la formación, los agentes de sostén y la herramienta de detección. Mediante las simulaciones computacionales se estudió la factibilidad de detectar agentes de sostén con elevada sección eficaz de captura de neutrones térmicos, adicionados con gadolinio, samario, europio y boro, en dos tipos de formaciones. Para ello fue necesario modelar el material y la geometría tridimensional de un pozo vertical, la formación, el sistema de fracturas, los agentes de sostén y un modelo simplificado de una herramienta de *logging* de neutrones. Mediante el cálculo computacional se determinaron las tasas de reacción obtenidas en detectores de neutrones de ^3He . A partir de las curvas de tasa de reacción en función de la concentración de compuesto trazable, se logró especificar, para cada compuesto estudiado, los rangos de concentración necesarios para su detección.

2.1. Código MCNP (Monte Carlo N Particle)

MCNP (Monte Carlo N-Particle) es un código de propósito general que utiliza el método Monte Carlo para simular el transporte de neutrones, fotones y electrones (individualmente o acoplados) a través de configuraciones tridimensionales representadas por celdas que son definidas por intersecciones, uniones y complementos de regiones limitadas por superficies [70]–[72]. El programa, lanzado por Los Alamos National Laboratory (LANL) en 1977, cuenta con aproximadamente 50 mil líneas de código y fue intensamente contrastado a lo largo de los años con experimentos que involucran neutrones y fotones, fundamentalmente en cálculos de criticidad en reactores, en aplicaciones del campo de la física médica y en la industria de *Oil & Gas*, mostrando su alto grado de precisión y robustez [61], [69], [73]–[76].

Para realizar simulaciones de un sistema mediante MCNP, el usuario debe crear un archivo de entrada (*input*) que luego es leído por el código. Estos archivos contienen información acerca del problema en áreas como: Especificación de la geometría, descripción de materiales y selección de secciones eficaces evaluadas, locación y características del neutrón, fotón o fuente de electrones, la respuesta deseada (en tarjetas denominadas *tallies*), y cualquier técnica de reducción de varianzas utilizada para mejorar la eficiencia [73], [77]. Actualmente el código puede ser ejecutado en sistemas operativos Windows y LINUX.

El archivo de entrada o *input* debe tener una estructura en forma de bloques para describir correctamente las celdas del sistema, superficies que forman las celdas, materiales del sistema y datos nucleares y tarjetas de impresión de resultados. La estructura general de un *input* se describe en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Estructura general de un *input*, o archivo de entrada, de MCNP.

- | |
|--|
| <ul style="list-style-type: none">• Bloque de mensajes con datos del problema (opcional)• Una línea indicando el nombre del archivo (opcional)• Tarjetas de celdas (<i>cell cards</i>), (especificación de cada celda: Número de celda, Número de material que compone la celda, densidad del material, superficies que conforman la celda, importancia de partículas dentro de la celda, comentarios)• Espacio en blanco |
|--|

- Tarjetas de Superficies (“*Surface cards*”, superficies que conforman las celdas) (número de superficie, posición, y, de ser necesario, dimensión y traslación)
- Espacio en blanco
- Tarjetas de datos: Materiales, término fuente, contabilizadores “*Tallies*”, parámetros de control, número de partículas problema, impresión de resultados, etc.
- Espacio en blanco de finalización

2.1.1. Especificación de la geometría

La geometría de MCNP trata una configuración tridimensional arbitraria de materiales definidos por el usuario en celdas geométricas delimitadas por distintas superficies. Las celdas están definidas por las intersecciones, uniones y complementos de las regiones limitadas por las superficies. Las superficies se definen proporcionando coeficientes a las ecuaciones de superficie analíticas o, para ciertos tipos de superficies, puntos conocidos en estas. MCNP también proporciona una capacidad donde las formas básicas como esferas, cajas, cilindros, etc., se pueden combinar mediante operadores booleanos. Además de la capacidad de combinar varios cuerpos geométricos predefinidos, como en un esquema de geometría combinatoria, MCNP brinda al usuario la flexibilidad adicional de definir regiones geométricas de todas las superficies y luego combinarlos con operadores booleanos. Las distintas superficies que se pueden emplear en el código se especifican en la Tabla 2.2. Finalmente, al ejecutar un *input*, el código realiza una verificación interna para encontrar errores en los valores de entrada. Además, la capacidad de visualización de la geometría en MCNP ayuda al usuario a verificar errores de geometría, como por ejemplo la superposición de celdas o superficies.

Tabla 2.2. Superficies geométricas del código MCNP [73].

Mnemonic	Type	Description	Equation	Card Entries
P	Plane	General	$Ax + By + Cz - D = 0$	ABCD
PX		Normal to X -axis	$x - D = 0$	D
PY		Normal to Y -axis	$y - D = 0$	D
PZ		Normal to Z -axis	$z - D = 0$	D
SO	Sphere	Centered at Origin	$x^2 + y^2 + z^2 - R^2 = 0$	R
S		General	$(x - \bar{x})^2 + (y - \bar{y})^2 + (z - \bar{z})^2 - R^2 = 0$	$\bar{x} \ \bar{y} \ \bar{z} \ R$
SX		Centered on X -axis	$(x - \bar{x})^2 + y^2 + z^2 - R^2 = 0$	$\bar{x} \ R$
SY		Centered on Y -axis	$x^2 + (y - \bar{y})^2 + z^2 - R^2 = 0$	$\bar{y} \ R$
SZ		Centered on Z -axis	$x^2 + y^2 + (z - \bar{z})^2 - R^2 = 0$	$\bar{z} \ R$
C/X	Cylinder	Parallel to X -axis	$(y - \bar{y})^2 + (z - \bar{z})^2 - R^2 = 0$	$\bar{y} \ \bar{z} \ R$
C/Y		Parallel to Y -axis	$(x - \bar{x})^2 + (z - \bar{z})^2 - R^2 = 0$	$\bar{x} \ \bar{z} \ R$
C/Z		Parallel to Z -axis	$(x - \bar{x})^2 + (y - \bar{y})^2 - R^2 = 0$	$\bar{x} \ \bar{y} \ R$
CX		On X -axis	$y^2 + z^2 - R^2 = 0$	R
CY		On Y -axis	$x^2 + z^2 - R^2 = 0$	R
CZ		On Z -axis	$x^2 + y^2 - R^2 = 0$	R
K/X	Cone	Parallel to X -axis	$\sqrt{(y - \bar{y})^2 + (z - \bar{z})^2} - t(x - \bar{x}) = 0$	$\bar{x} \ \bar{y} \ \bar{z} \ t^2 \pm 1$
K/Y		Parallel to Y -axis	$\sqrt{(x - \bar{x})^2 + (z - \bar{z})^2} - t(y - \bar{y}) = 0$	$\bar{x} \ \bar{y} \ \bar{z} \ t^2 \pm 1$
K/Z		Parallel to Z -axis	$\sqrt{(x - \bar{x})^2 + (y - \bar{y})^2} - t(z - \bar{z}) = 0$	$\bar{x} \ \bar{y} \ \bar{z} \ t^2 \pm 1$
KX		On X -axis	$\sqrt{y^2 + z^2} - t(x - \bar{x}) = 0$	$\bar{x} \ t^2 \pm 1$
KY		On Y -axis	$\sqrt{x^2 + z^2} - t(y - \bar{y}) = 0$	$\bar{y} \ t^2 \pm 1$
KZ		On Z -axis	$\sqrt{x^2 + y^2} - t(z - \bar{z}) = 0$	$\bar{z} \ t^2 \pm 1$ ± 1 used only for 1 sheet cone
SQ	Ellipsoid Hyperboloid Paraboloid	Axis parallel to X -, Y -, or Z -axis	$A(x - \bar{x})^2 + B(y - \bar{y})^2 + C(z - \bar{z})^2$ $+ 2D(x - \bar{x}) + 2E(y - \bar{y})$ $+ 2F(z - \bar{z}) + G = 0$	A B C D E F G $\bar{x} \ \bar{y} \ \bar{z}$
GQ	Cylinder Cone Ellipsoid Hyperboloid Paraboloid	Axes not parallel to X -, Y -, or Z -axis	$Ax^2 + By^2 + Cz^2 + Dxy + Eyz$ $+ Fzx + Gx + Hy + Jz + K = 0$	A B C D E F G H J K
TX	Elliptical or circular torus. Axis is parallel to X -, Y -, or Z -axis	$(x - \bar{x})^2/B^2 + (\sqrt{(y - \bar{y})^2 + (z - \bar{z})^2} - A)^2/C^2 - 1 = 0$	$\bar{x} \ \bar{y} \ \bar{z} \ A \ B \ C$	
TY		$(y - \bar{y})^2/B^2 + (\sqrt{(x - \bar{x})^2 + (z - \bar{z})^2} - A)^2/C^2 - 1 = 0$	$\bar{x} \ \bar{y} \ \bar{z} \ A \ B \ C$	
TZ		$(z - \bar{z})^2/B^2 + (\sqrt{(x - \bar{x})^2 + (y - \bar{y})^2} - A)^2/C^2 - 1 = 0$	$\bar{x} \ \bar{y} \ \bar{z} \ A \ B \ C$	

2.1.2. Especificación de materiales y datos nucleares

En MCNP el material es definido en términos de las fracciones relativas de los elementos y/o nucleidos que lo componen. La tarjeta 'ZAID' especifica cada material a través de la forma ZZZAAA.nnc. En dicha nomenclatura Z y A representan el número atómico y la masa atómica del elemento químico, mientras que n y c identifican la librería y la clase de dato respectivamente. Los datos nucleares son

distribuidos junto con el código por lo que éstos son extensamente usados en todo el mundo. MCNP posee una gran variedad de librerías de secciones eficaces y utiliza, en el caso de neutrones, secciones eficaces evaluadas tales como ENDF/B-VI. Además de estas librerías, otros centros proveen librerías de datos evaluados tales como la librería ENDL. En particular a partir de la versión MCNP5 1.50 se incluyó una nueva librería para neutrones ENDF70 con la cual se ampliaron los isótopos disponibles.

Asimismo MCNP dispone de tablas para el tratamiento térmico ($S(\alpha, \beta)$) que permiten tener en cuenta el movimiento térmico de los átomos, basado en la aproximación de gas libre. Tiene además la capacidad de incluir los efectos de las uniones químicas y la estructura de los cristales para energías de neutrones inferiores a 4 eV. Las tablas $S(\alpha, \beta)$ existen para 20 materiales moderadores (^{27}Al , ^{56}Fe , deuterio en agua pesada, hidrógeno en agua liviana, entre otros) en la librería ENDF/BVII.0. Las tarjetas para las tablas de tratamiento térmico se asocian a cada tarjeta ZAID que describe el material en cuestión. Generalmente la tabla térmica provee datos para una componente del material, por ejemplo, hidrógeno en agua. En la presente tesis se utilizaron las secciones eficaces $S(\alpha, \beta)$ para hidrógeno en agua (ltwr.60t) y aluminio (al27.12t). Finalmente, para fotones, el código tiene en cuenta la dispersión coherente e incoherente, la posibilidad de emisión fluorescente luego de una absorción fotoeléctrica, absorción en producción de pares con emisión local de radiación de aniquilación y *bremsstrahlung* y para el transporte de electrones incluye positrones, rayos X y *bremsstrahlung* [73], [77], [78].

2.1.3. Especificación de la fuente de partículas

En MCNP el problema de transporte se origina en la fuente de partículas. Ésta debe ser descripta por el usuario de acuerdo a alguno de sus cuatro formatos admisibles: fuente general (tarjeta SDEF), fuente superficial (tarjeta SSR), fuente de criticidad (tarjeta KCODE), o una fuente suministrada por el usuario. Todas ellas pueden usar funciones de distribución, especificadas con las tarjetas Sin, SPn, SBn, y DSn. La tarjeta MODE es utilizada como parte de la especificación de la fuente, en algunos casos simplemente identificando el tipo de partícula que deber ser creada en la fuente y seguida en el problema (N: neutrones, P: fotones y/o E: electrones). En la fuente se debe definir para cada partícula que se produce, la energía y dirección de

vuelo de la misma, su peso estadístico y la celda y superficie donde se crea. A su vez, la especificación de una fuente, por ejemplo, del tipo general, está dada por:

SDEF variable = especificación

Ecuación 2.1

donde la especificación puede tener tres niveles. El primer nivel existe cuando una variable de la fuente tiene un valor explícito, por ejemplo, un único valor de energía o una distribución por defecto disponible en la librería del código. El segundo ocurre cuando una variable es dada a través de una distribución de probabilidad, es decir, que una variable sea muestreada de una distribución n (en este caso se requieren tarjetas de especificación). El tercer nivel ocurre cuando una variable depende de otra variable. En la presente tesis las fuentes de neutrones fueron escritas utilizando la tarjeta SDEF con el segundo y tercer nivel para las variables de distribución de probabilidad angular y de energía. Información adicional y detallada sobre la tarjeta SDEF puede hallarse en las páginas 3–51 del manual MCNP [73].

2.1.4. Especificación de *tallies*

El usuario puede instruir a MCNP que haga distintos cálculos relacionados con la corriente de partículas, el flujo de partículas y la deposición de energía mediante tarjetas denominadas *tallies*. En general, los *tallies* de MCNP están normalizados para ser contados por partícula emitida, excepto en algunos casos especiales. Las corrientes se pueden contar en función de la dirección en cualquier conjunto de superficies, segmentos de superficie o suma de superficies en el problema. La carga se puede contar para electrones y positrones. Los flujos en cualquier conjunto de superficies y/o celdas también pueden contarse. Del mismo modo, los flujos en los detectores designados son recuentos estándar. Los flujos también se pueden contar en los distintos sectores de una malla superpuesta en la geometría del problema. Los *tallies* de calentamiento y fisión dan la deposición de energía en las celdas especificadas. Una cuenta de altura de pulso proporciona la distribución de energía de los pulsos creados en un detector por radiación. Además, las partículas pueden marcarse cuando cruzan superficies especificadas o ingresan a las celdas designadas, y enumerar su contribución por separado. Cuentas como el número de fisiones, el número de absorciones, la producción total de helio o cualquier producto

de los tiempos de flujo y cualquiera de las aproximadamente 100 reacciones de ENDF estándar y varias no estándar se pueden calcular con cualquiera de los *tallies* de MCNP.

Los *tallies* utilizados en las simulaciones de esta tesis sirven para calcular el flujo de neutrones y la tasa de reacciones del tipo (n,p) que ocurrirían en un detector de neutrones de ^3He . El *tally* utilizado se simboliza como F1, siendo el cálculo matemático que lo identifica el dado por la Ecuación 2.2.

$$\bar{\phi}_V = \frac{1}{V} \int dE \int dt \int dV \int d\Omega \Psi(\vec{r}, \hat{\Omega}, E, t) \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde $\vec{r}, \hat{\Omega}, E, t$ son el vector posición de cada partícula, el vector director, la energía y el tiempo, respectivamente. $\bar{\phi}_V$ es el flujo de partículas a través del volumen 'V'. Este último es ingresado por el usuario mediante las celdas definidas en el input. Finalmente, las unidades de $\bar{\phi}_V$ se obtienen en partículas / cm².

Para calcular la tasa de reacciones en un detector determinado, además del *tally* mencionado anteriormente se debe utilizar una tarjeta denominado FM (multiplicador de cuentas). Haciendo uso de este último se le indica al código el tipo de reacción que se desea medir en el detector, el material que lo compone y cualquier otro parámetro relevante [73].

2.2. Modelado del sistema de estudio: pozo, formación, fractura y agentes de sostén.

A partir de datos de formaciones, pozos petrolíferos, fracturas hidráulicas y herramientas de *logging* de neutrones, suministrados por YPF y buscadas en bibliografía, se describió la geometría tridimensional de un pozo vertical petrolífero, con una fractura inducida en la formación [58], [61], [76], [79]. Se evaluaron dos formaciones de composición química diferente sobre las cuales se ubicó una fractura hidráulica inducida, rellena de agentes de sostén trazables. Para la emisión y detección de neutrones se modeló una herramienta convencional, compuesta por una fuente puntual de neutrones pulsados y tres detectores de neutrones (^3He) con sus correspondientes blindajes de carburo de boro (B_4C).

La estrategia general consiste modelar todo lo descrito anteriormente, pero variando la concentración de los compuestos trazables, la formación y la salinidad del medio para luego analizar los efectos en la detección. Además, se evaluará una situación pre fractura, es decir, sin agente de sostén trazable.

2.2.1. Modelado del pozo y la formación

Se utilizó un modelo geométrico tridimensional del pozo y la formación previamente desarrollado en el grupo de investigación [69]. Este consiste en un conjunto de cilindros concéntricos que simulan tres secciones: el interior del pozo relleno de agua (6,0850 cm de diámetro), rodeado por un *casing* de acero al carbono (6,9850 cm de diámetro exterior) y un cilindro externo que corresponde al cementado del pozo (10,1600 cm de diámetro externo), como se mostrará en las Figuras 2.1 a y b. Dentro del pozo, pegado hacia uno de sus lados, se ubica la herramienta de *logging*. El pozo se encuentra ubicado en el centro de un cubo de 350 cm x 350 cm de lado, el cual representa la formación. Los materiales que componen las distintas partes del pozo descriptas previamente se presentan en la Tabla 2.3. Asimismo, los materiales de las formaciones evaluadas serán descriptos en 2.2.1.1 y 2.2.1.2.

Tabla 2.3. Descripción de los materiales que componen el pozo modelado.

Componente del pozo	Material	Elementos químicos constituyentes	Densidad del material (g/cm ³)	Referencia
Pozo (interior)	agua	H; O	1	-
<i>Casing</i>	Acero al carbono	C; Si; P; S; Mn; Fe	7,86	[69], [80], [81]
cementado	Cemento <i>portland</i>	H; O; Mg; Al; Si; S; Ca; Fe	1,92	[69]

En cuanto a la condición de fractura, se describió un modelo simplificado para pozos verticales, en el cual una fractura inducida por un proceso de estimulación hidráulica se representa por una fractura plana de doble ala, que se inicia pegada al pozo y atravesando el cementado del pozo, como se muestra en la Figura 2.1. En las cercanías del pozo la fractura presenta su amplitud máxima con espesores de hasta 2 cm [26], [82], [83]. Se modeló la condición de fractura más desfavorable posible respecto a la detección, con 1 mm de espesor, la cual admite el mínimo de agente de sostén.

Estas fracturas son rellenas del material que describen los agentes de sostén trazables (ver sección 2.2.2), y se supone que todos los elementos presentes en el material tienen una distribución homogénea dentro de la celda en la cual se ubican.

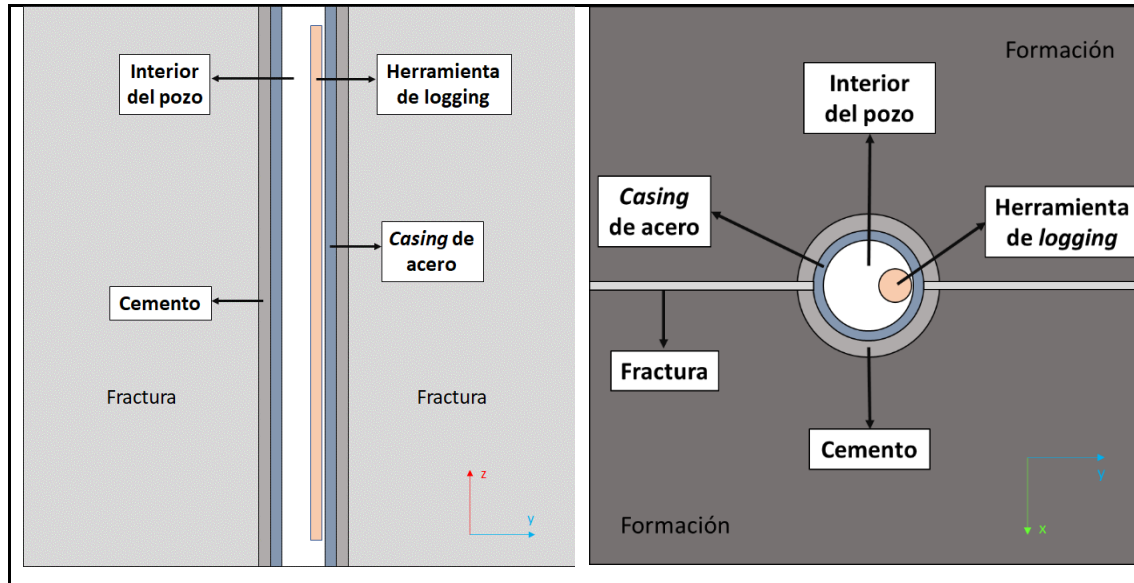


Figura 2.1. Esquema de modelado del sistema formación-pozo-herramienta. Corte transversal vertical del sistema (izquierda) y, corte transversal horizontal (derecha)

La formación se modeló como un bloque cúbico y sus dimensiones se eligieron en base a datos reportados por Ellis et al. y Liu et al. [50], [84]. La longitud de desaceleración (*slowing-down*, L_s) es una medida aproximada de la distancia, desde la fuente, a la que el neutrón disminuye su energía hasta el nivel térmico. Esta medida dependerá del material que atraviesen los neutrones y de sus energías inicial y final. El elemento químico más influyente en el valor de L_s es el hidrógeno (H), presente en hidrocarburos y el agua. El índice de hidrógeno (IH) es el cociente entre el número de átomos de hidrógeno, en el material, por unidad de volumen, y el número de átomos de H por unidad de volumen en el agua pura en condiciones estándar. El IH de la formación *limestone* modelada es aproximadamente 0,21, mientras que para la formación VM es de 0,11. Para neutrones con una energía inicial de 14,1 MeV, los L_s a estos IH son aproximadamente 60 cm y 130 cm para Vaca Muerta y *Limestone*, respectivamente [50], [84], [85]. De acuerdo a estos resultados, se decidió evaluar, en todos los casos, un modelo de formación en el cual la distancia de la fuente de neutrones a las paredes del cubo (límite del sistema modelado) sea superior a L_s por un margen considerable. Por lo tanto, se eligió un

cubo de 350 cm de lado, donde la distancia de la fuente a la pared es $350/2 = 175$ cm (45 cm de margen mínimo). Asimismo, los tiempos computacionales del sistema con estas dimensiones (entre 4 y 6 días aproximadamente) se consideran aceptables. Por otro lado, la formación modelada es atravesada por su centro con un pozo cilíndrico y una fractura vertical, modelada por el espacio entre dos planos paralelos, como se representa en la Figura 2.2 [61], [69], [76], [86].

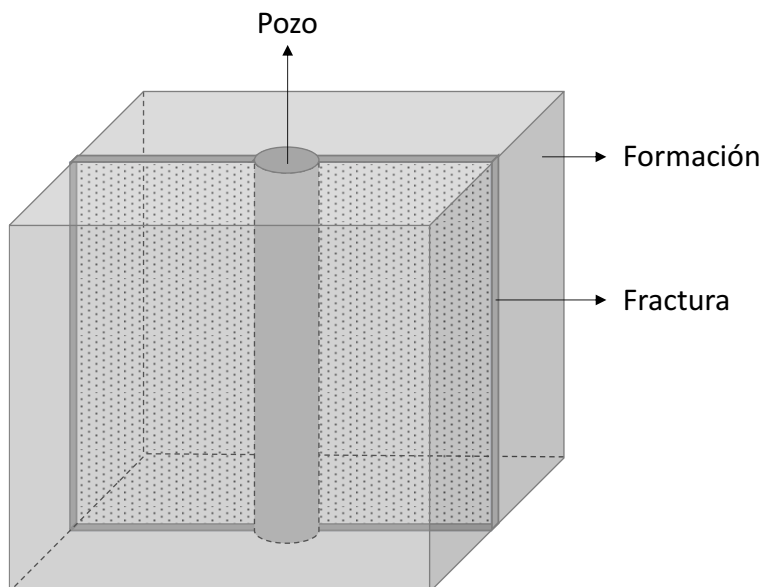


Figura 2.2. Ilustración de la geometría utilizada para el modelado del pozo y la formación. En este esquema se omitieron el *casing* y el cementado del pozo.

Se modelaron dos formaciones homogéneas de diferente composición y porosidad. Para la primera, se utilizó roca piedra caliza (*Limestone*) con una porosidad del 20 % en volumen (20 *porosity units*, p.u.). Esta es una roca sedimentaria “limpia” compuesta principalmente de carbonato de calcio (calcita) y presente en diferentes niveles de la formación Vaca Muerta [3], [8], [87]. En el segundo caso, se estudió una formación de matriz compleja basada en resultados geoquímicos medidos de la formación Vaca Muerta (VM) en la cuenca de Neuquén de Argentina, con una porosidad de 5 p.u.

A partir de los datos de composición elemental y de las abundancias isotópicas relativas extraídas de la literatura [88], se calculó la composición isotópica de cada roca. En cada caso, se modeló la roca saturada en agua pura y, a diferencia del estudio previo realizado por el grupo de investigación [69], en este trabajo se modeló, además, la roca saturada con una solución de NaCl de 170000 ppm. En

particular, dado que el Cl es un elemento con elevada sección eficaz de captura de neutrones térmicos ($\sigma_{\text{Cl}} \approx 44 \text{ b}$ [89], [90]) respecto de los elementos mayoritarios presentes en la formación ($\sigma_{\text{Na}} < 0,53 \text{ b}$, $\sigma_{\text{Mg}} < 0,06 \text{ b}$, $\sigma_{\text{Si}} < 0,18 \text{ b}$ [89], [90]) su presencia podría afectar considerablemente la detección de los agentes de sostén trazables. Es por ello que se asume para la salinidad la condición más desfavorable posible presente en algunas zonas de la formación [91]–[93].

2.2.1.1 Modelo simplificado: roca *Limestone*

La formación teórica consiste en piedra caliza (en inglés *Limestone*, término utilizado generalmente) de 20% de porosidad.

La composición elemental de la piedra caliza se determinó a partir de McConn et al. [81]. Con base en las densidades de piedra caliza sólida ($2,61 \text{ g cm}^3$) y agua pura, se asumió una densidad del material de formación de $2,29 \text{ g/cm}^3$ en las simulaciones. En la Tabla 2.4 se muestra la fracción de peso de los elementos presentes en las matrices simulada, con saturación de la porosidad en agua pura y en solución de 170000 ppm de NaCl.

Tabla 2.4. Composición elemental de la formación *Limestone* 20 p.u. con diferentes saturaciones, utilizada en el modelo material de MCNP.

Elemento	Fracción en peso	
	saturación con agua pura	saturación con solución acuosa de NaCl 170.000 ppm
H	0,010586119	0,00923160
C	0,103852298	0,10347422
O	0,531863011	0,51948255
Na	0,000340448	0,00639742
Cl	-	0,00934248
Mg	0,043683280	0,04352425
Al	0,003882755	0,00386862
Si	0,022287965	0,02220683
S	0,000183459	0,00018279
K	0,000304852	0,00030374
Ca	0,279172304	0,27815598
Ti	0,000329496	0,00032830
Fe	0,003206422	0,00319475
Pb	0,000307590	0,00030647

2.2.1.2 Modelo realista: Formación Vaca Muerta

El modelo de esta formación se basó en datos geoquímicos provistos por YPF. Sobre la base de estos datos se construyó el modelo de la matriz VM. Al igual que en la formación *Limestone*, la porosidad fue saturada con agua pura y con solución acuosa

de NaCl 170000 ppm. Las fracciones de peso se calcularon suponiendo una densidad aparente de 2,4 g/cm³. A diferencia de la formación *Limestone*, entre los elementos presentes en la matriz VM se encuentran el gadolinio, el samario y el boro. Las Tablas 2.5 y 2.6 muestran la composición elemental de la matriz VM (sin y con salinidad, respectivamente) utilizada en las simulaciones.

Tabla 2.5. Composición elemental de la formación Vaca Muerta 5 p.u. con diferentes saturaciones, utilizada en el modelo material de MCNP.

Elemento	Fracción en peso	Elemento	Fracción en peso
H	0,0055171	Zn	0,0001977
Li	0,0000313	As	0,0000002
B	0,0000732	Rb	0,0000641
C	0,0185888	Sr	0,0112161
N	0,0009786	Y	0,0000193
O	0,4187100	Zr	0,0000705
Na	0,0135433	Nb	0,0000047
Mg	0,0123833	Mo	0,0000151
Al	0,0552424	Cs	0,0000041
Si	0,2154682	Ba	0,0038118
P	0,0022819	La	0,0000195
S	0,0121657	Ce	0,0000373
K	0,0185865	Pr	0,0000047
Ca	0,1863959	Nd	0,0000179
Sc	0,0000062	Sm	0,0000034
Ti	0,0021939	Gd	0,0000032
V	0,0002901	Dy	0,0000031
Cr	0,0000251	Er	0,0000017
Mn	0,0005998	Yb	0,0000016
Fe	0,0213351	Hf	0,0000047
Co	0,0000060	Pb	0,0000184
Ni	0,0000290	Th	0,0000063
Cu	0,0000199	U	0,0000038

Tabla 2.6. Composición elemental de la formación Vaca Muerta utilizada en el modelo material de MCNP. Porosidad 5 p.u. saturada en solución acuosa de NaCl 170000 ppm.

Elemento	Fracción en peso	Elemento	Fracción en peso
H	0,0051882	Zn	0,0001975
Li	0,0000313	As	0,0000002
B	0,0000731	Rb	0,0000640
C	0,0185722	Sr	0,0112061
N	0,0009777	Y	0,0000192
O	0,4157640	Zr	0,0000704
Na	0,0150223	Nb	0,0000047
Cl	0,0022996	Mo	0,0000151
Mg	0,0123722	Cs	0,0000041
Al	0,0551929	Ba	0,0038083
Si	0,2152751	La	0,0000195
P	0,0022799	Ce	0,0000373

S	0,0121548	Pr	0,0000046
K	0,0185699	Nd	0,0000179
Ca	0,1862289	Sm	0,0000034
Sc	0,0000062	Gd	0,0000032
Ti	0,0021919	Dy	0,0000031
V	0,0002899	Er	0,0000017
Cr	0,0000250	Yb	0,0000016
Mn	0,0005992	Hf	0,0000047
Fe	0,0213160	Pb	0,0000183
Co	0,0000060	Th	0,0000063
Ni	0,0000289	U	0,0000038
Cu	0,0000199		

2.2.2. Modelado de los agentes de sostén trazables

A diferencia de estudios previos realizados por el grupo de investigación, donde se modelaron AS cerámicos trazables (no resinados) [69], para el modelado de los agentes de sostén de este trabajo se consideró un sustrato compuesto de SiO₂ (componente mayoritario de una arena natural), una resina novolaca (material utilizado para el recubrimiento de los AS desarrollados en esta tesis) a partir de su fórmula mínima (C₇H₆O).

La elección de modelar un AS a partir de un sustrato de arena natural se fundamenta en su bajo costo en comparación con los AS cerámicos, en la gran disposición de arena natural en el país (que cumplen con los estándares necesarios para su uso en AS) y en que, al resinar estas arenas se incrementa su resistencia mecánica. Además, el modelado y desarrollo de un agente de sostén resinado trazable es algo no explorado hasta el momento.

Por otro lado, en la formulación del AS se evaluaron por separado distintos compuestos trazables que contienen en su molécula elementos con elevada sección eficaz de captura de neutrones térmicos. Los compuestos evaluados fueron: Gd₂O₃ (óxido de gadolinio) y Sm₂O₃ (óxido de samario), que ya fueron evaluados en trabajos previos [61], [69], [76]. También se estudiaron Eu₂O₃ (óxido de europio) y B₄C (carburo de boro). Estos compuestos, además de su elevada sección eficaz, tienen disposición a granel en el mercado, lo que factibiliza el abastecimiento para la producción de los AS. Particularmente, el boro se encuentra en abundancia en el territorio argentino en formas de boratos [94], por lo que su estudio para este tipo de aplicaciones es de gran interés. No obstante, se evaluó el compuesto B₄C ya que es el que presenta mayor cantidad de átomos de boro por molécula.

Las secciones eficaces de captura para los isótopos de los elementos mencionados se presentan en la Tabla 2.7. Particularmente se observa que el Gd supera al resto de los elementos por un margen considerable. Sin embargo, los otros elementos también presentan secciones eficaces significativamente altas.

Tabla 2.7. Datos de sección eficaz y abundancia natural de los isótopos evaluados. Los isótopos de cada elemento que presentan un σ despreciable fueron omitidos.

Elemento	Isótopo absorbente	sección eficaz, σ (barns)	Abundancia natural (%)
Gadolinio (Gd)	^{155}Gd	60900	14,8
	^{157}Gd	254000	15,7
Samarium (Sm)	^{149}Sm	40140	13,8
	^{152}Sm	206	26,8
Europio (Eu)	^{151}Eu	9200	47,8
	^{153}Eu	312	52,2
Boro (B)	^{10}B	3842	19,9

No obstante, cada isótopo tiene una abundancia natural determinada y además los compuestos evaluados presentan otros elementos en su composición, entre otras cuestiones. Una forma de medir la capacidad de interacción de los neutrones con un material es mediante su sección eficaz macroscópica (Σ). Esta se define como el producto entre la sección eficaz microscópica (σ) de los isótopos absorbentes por su densidad atómica (número de átomos por centímetro cúbico), como se expresa en la ecuación 2.3.

$$\Sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \sum_i N_i \sigma_i \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde σ_i es la sección eficaz microscópica del isótopo i-ésimo absorbente y N_i es la densidad de partículas de ese isótopo en el AS, todo esto a la energía evaluada (en este caso, 0,025 eV). Al considerar un agente de sostén conformado por un sustrato de SiO_2 (arena), recubierto por una resina fenólica (3,5 % p/p del AS) y con una adición de 1,5 % p/p de compuesto trazable, se calculó Σ en cada caso. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla 2.8. Se puede observar que el Gd_2O_3 continúa siendo el compuesto que aporta mayor Σ al AS. Sin embargo, el AS marcado con B_4C ocupa el segundo lugar en la lista, siendo que, de los 4 elementos

evaluados, el B es el que tiene un σ más bajo. La razón de esto se debe principalmente a lo siguiente: si se toma una masa determinada de cada compuesto trazable, el boro, al ser mucho más liviano, contendrá un número de átomos significativamente mayor que al evaluar los otros elementos. Otro parámetro que influye en esto es la abundancia natural de cada isótopo.

Tabla 2.8. Sección eficaz macroscópica calculada para un AS trazado con los distintos elementos (concentración 1,5 % p/p del compuesto en el AS).

Compuesto evaluado	Elemento absorbente	Σ total
Gd ₂ O ₃	Gd	605,1
B ₄ C	B	124,6
Sm ₂ O ₃	Sm	72,3
Eu ₂ O ₃	Eu	58,3

Finalmente, para todos los compuestos trazables se evaluaron concentraciones de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 y 5 (% p/p del AS). No se estudiaron concentraciones mayores de los compuestos ya que, en el sentido práctico, ocuparía una fracción significativa de la capa de resina, comprometiendo sus propiedades mecánicas (Como se verá en el capítulo 5). Por otra parte, se evaluó una situación sin fractura en la formación, es decir, sin AS trazable, considerándose como una situación de concentración 0 % p/p.

2.2.3. Modelado de la herramienta de *logging* de neutrones

La herramienta de *logging* modelada tiene una geometría cilíndrica y dentro de la misma se ubican todos sus componentes. Esta incluye una fuente de neutrones pulsados, tres detectores de neutrones térmicos (³He) con sus respectivos blindajes y una carcasa externa (Figura 2.3). Los detectores se encuentran a diferentes distancias de la fuente y se denominan detector cercano (*Near Detector*, ND), detector lejano (*Far Detector*, FD) y detector extra lejano (*Extra Far Detector*, XFD). El modelado de la herramienta fue basado en datos dispersos recolectados de literatura [61], [69], [76], [95], [96], dado que el diseño de estas herramientas son propiedad exclusiva y confidencial de las empresas de servicios. En la Figura 2.3 se presenta, además, la fotografía de una herramienta convencional de neutrones pulsados.

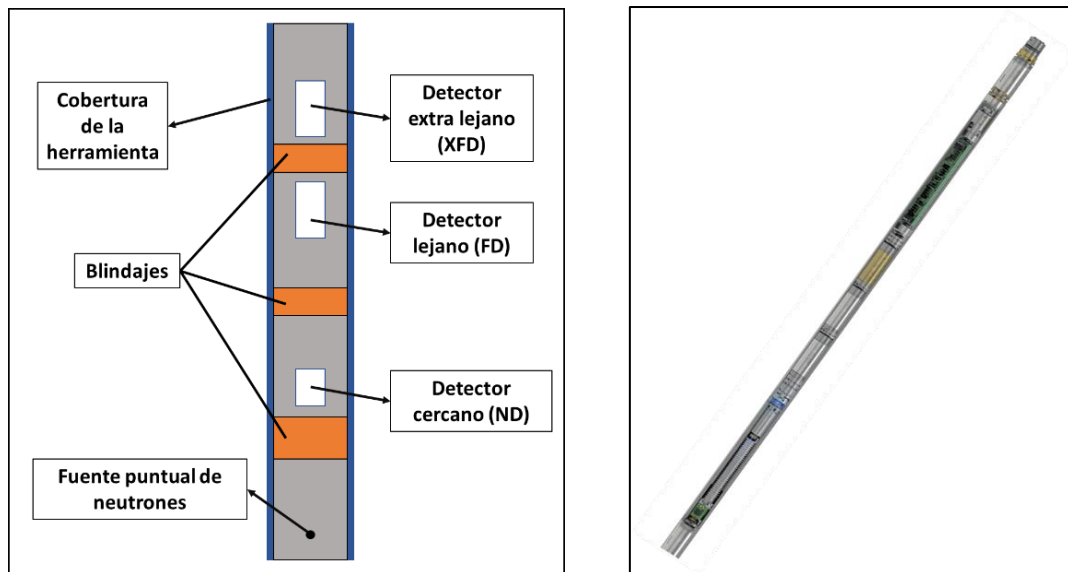


Figura 2.3. ilustración de la herramienta de *logging* de neutrones modelada (izquierda) y, fotografía de una herramienta de *logging* de neutrones convencional [97](derecha).

Fuente

La fuente de neutrones modelada consistió en un generador de neutrones D-T, cuyas características fueron descritas en la sección 1.6.1.1. La intensidad de emisión es de $1\text{E}8$ neutrones/segundo y son emitidos en pulsos de 30 microsegundos. Si bien los neutrones emitidos por una fuente real abarcan un espectro de energías, la energía mayoritaria corresponde a neutrones de 14,1 MeV y es la que será considerada en el modelado de la herramienta. Por simplicidad de los cálculos se consideró una fuente puntual, como se mostró en la Figura 2.3. Esta se posiciona sobre el eje axial de la herramienta y a 20 cm del extremo inferior.

Detectores

Los contadores llenos de ^3He son detectores de neutrones estándar y son los más adecuados para la detección de neutrones térmicos. Como se mencionó en la sección 1.5.2 efectúan su detección por medio de la reacción nuclear $^3\text{He}(n,p)$ y poseen una alta sensibilidad a los neutrones térmicos. En registros reales, la herramienta mide la tasa de recuento de neutrones a partir de los pulsos eléctricos generados por el dispositivo [69]. En este trabajo se informará la tasa de reacciones (reacciones/segundo) de captura en el detector que, en el caso ideal, es igual a la tasa de recuentos.

Para su modelado se consideraron cilindros rellenos de gas ^3He a una densidad de $0,000500 \text{ g/cm}^3$. El diámetro de todos los detectores es 2,54 cm y sus longitudes son 5,08 (ND), 7,62 (FD) y 20,32 cm (XFD). La distancia del centro de cada detector a la fuente es 20,32 (ND), 40,64 (FD) y 55,08 (XFD) cm.

Cabe destacar que mientras más alejados de la fuente los detectores recibirán un menor flujo de neutrones. Para compensar esto y aumentar la tasa de reacciones, se suele incrementar el tamaño del FD y XFD.

Blindajes

Como fue mencionado en el Capítulo 1, los blindajes actúan como escudo, impidiendo el paso de los neutrones desde la fuente hacia los detectores de forma directa. Su modelado consiste en cilindros compuestos de carburo de boro (B_4C) de 6,29 cm de diámetro. Respecto al largo, el blindaje del detector cercano es de 10 cm, mientras que los blindajes de detectores lejano y extra lejano son de 4 cm. Se posicionan sobre el eje axial de la herramienta y pegados debajo de cada detector. Finalmente, en la Tabla 2.9 se presenta un resumen de los distintos componentes de la herramienta de *logging* y sus dimensiones.

Tabla 2.9. Características de la herramienta de *logging* modelada

Elemento/parámetro	Especificación material	Dimensiones (cm)	Densidad (g/cm^3)
Fuente de neutrones	Fuente de D-T de 14,1 MeV	Dimensión nula, se considera una fuente puntual	-
Near detector (ND)	^3He	2,54 x 5,08 (diámetro x altura)	0,0005
Far detector (FD)	^3He	2,54 x 7,62 (diámetro x altura)	0,0005
Extra Far detector (XFD)	^3He	2,54 x 20,32 (diámetro x altura)	0,0005
Blindaje del ND	B_4C	6,29 x 10 (diámetro x altura)	2,52
Blindaje del FD	B_4C	6,29 x 4 (diámetro x altura)	2,52
Blindaje del XFD	B_4C	6,29 x 4 (diámetro x altura)	2,52
Cobertura de la herramienta	Acero inoxidable	7,30 x 8,57 (diámetro interno – diámetro externo)	7,80
Largo de la herramienta	-	109,22	-
Distancia fuente – ND	-	20,32 (centro a centro)	-
Distancia fuente – FD	-	40,64 (centro a centro)	-
Distancia fuente – XFD	-	55,08 (centro a centro)	-

2.3. Resultados y discusión de las simulaciones computacionales

Luego de modelar y codificar el sistema de estudio se procedió a correr los inputs en el código MCNP. En base a la experiencia obtenida durante este trabajo, el tiempo de cálculo está dado principalmente por la complejidad del sistema estudiado, la cantidad de partículas simuladas y las capacidades del *hardware* utilizado. Las simulaciones fueron realizadas corriendo 10^8 partículas en aproximadamente 4 o 5 días por input y obteniendo un error relativo en las medidas en todos los casos menor al 0,5 %.

Se logró simular el transporte de neutrones en los sistemas de estudio modelado para las formaciones Vaca Muerta y *Limestone* con porosidades 5 p.u. y 20 p.u., respectivamente.

A pesar de evaluar una situación desfavorable con amplitud de fractura mínima de 1 mm, la variación en la tasa de reacciones determinada (en el intervalo de concentraciones estudiado) fue significativa para todos los compuestos trazables. Como se mencionó en 2.2.2., los compuestos evaluados fueron el Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 y B_4C con concentraciones entre 0 y 5 % en peso del AS.

La tasa de reacción de neutrones térmicos medida en los detectores, en función de la concentración del compuesto trazable, se muestra en las Figuras 2.4 y 2.5. Se observa que la tasa de reacciones en el detector disminuye a medida que aumenta la concentración del material trazable en el AS, con una tendencia que se asemeja a una función de tipo exponencial decreciente.

En las Figuras se observa que en la formación Vaca Muerta, los valores iniciales de tasa de reacción (a concentración cero) para un detector determinado, son más bajos que los evaluados para la formación *Limestone*. Por ejemplo, en el ND se registró una tasa de 1580 cuentas para *Limestone* y 1410 cuentas para Vaca Muerta. Esto se relaciona con la presencia de elementos fuertemente absorbentes como gadolinio, samario y boro, en la formación Vaca Muerta y que están ausentes en *Limestone* (Ver Tablas 2.5 y 2.6). Se observa también una diferencia significativa en la variación de las tasas de reacción al utilizar como trazador óxido de gadolinio (Gd_2O_3), respecto a los otros materiales trazables (B_4C , Sm_2O_3 y Eu_2O_3), independientemente de la formación o la salinidad del medio evaluada.

Respecto a la distancia de los detectores a la fuente de neutrones, se observa que la tasa de reacciones disminuye a medida que se alejan los detectores. Por ejemplo,

observando la Figura 2.4, a concentración cero, en el ND se tiene una tasa de 1590, en el FD una tasa de 265 y en el XFD de 71, todas en unidades de reacciones/segundo.

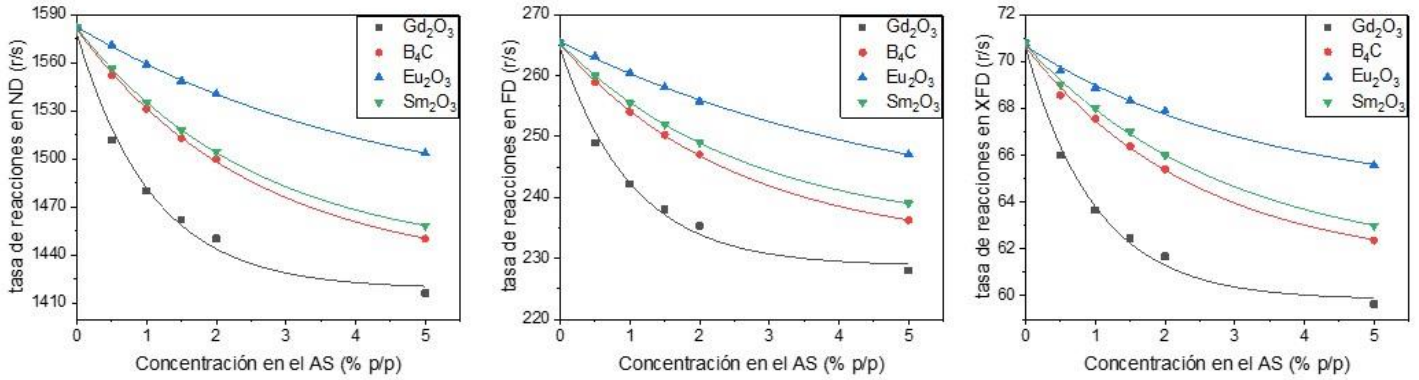


Figura 2.4. Tasa de reacción de neutrones térmicos en los distintos detectores. Formación Limestone de porosidad 20 p.u. saturada en agua pura.

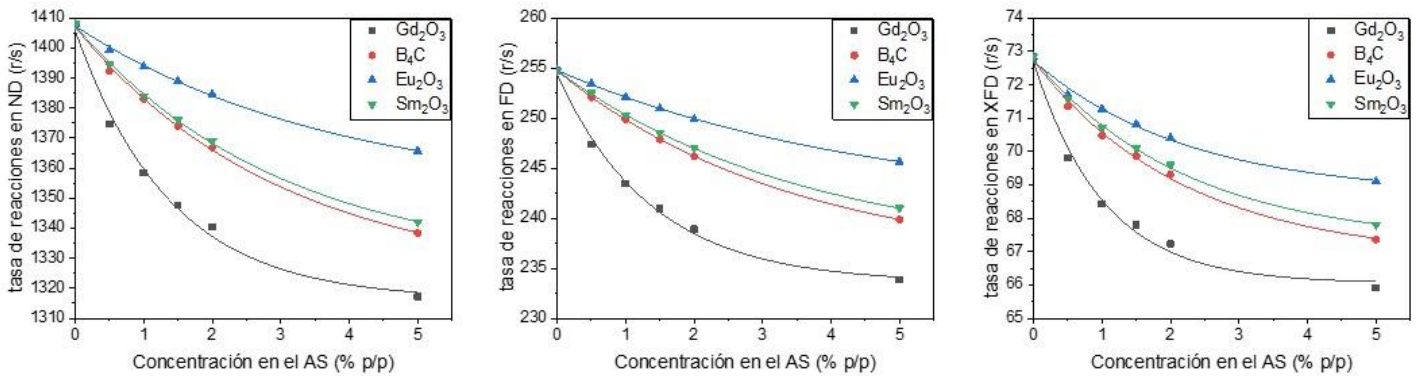


Figura 2.5. Tasa de reacción de neutrones térmicos en los distintos detectores. Formación Vaca Muerta de porosidad 5 p.u. saturada en agua pura.

A partir de los resultados anteriores se determinó la supresión de la tasa de reacciones en función de la concentración de trazador, para los distintos detectores. La supresión es la variación porcentual en la tasa de reacciones de un detector entre la situación pre fractura y la situación con AS trazable.

La supresión de la tasa de reacción de neutrones se calculó en cada detector como se indica en la Ecuación 2.4.

$$S = \frac{(R0 - R)}{R0} \times 100$$

Ecuación 2.4

Donde S es la supresión de la tasa de reacciones, R es la tasa de reacción cuando hay AS trazable en la fractura y R_0 es la tasa de reacción calculada sin fractura ni agente de sostén (es decir, antes de la estimulación hidráulica).

En las Figuras 2.6 y 2.7 se muestra la supresión de la tasa de reacción calculada a partir de los gráficos anteriores. Los datos del 0 % hacen referencia a la situación pre fractura. Se observa que, en todos los casos, mientras mayor sea la distancia del detector a la fuente, mayor será la supresión en la tasa de reacciones al incrementar la concentración del compuesto trazable. Además, entre todos los materiales estudiados, el Gd_2O_3 es el que genera la mayor supresión en la tasa de reacciones como se suponía previamente en base a lo determinado en la sección 2.2.2. El gráfico muestra un crecimiento significativo en la supresión hasta el 1 % del óxido, un crecimiento moderado entre 1 y 2 % y, finalmente, un crecimiento menor entre 2 y 5 %. Por ejemplo, si se observa el punto correspondiente al 1 % de material trazable, en el detector XFD y formación *limestone*, la supresión en la tasa de reacciones evaluada es: 11,2 % para Gd_2O_3 , 4,9 % para B_4C y 2,8 % para Eu_2O_3 . El comportamiento en las curvas obtenidas para el Gd_2O_3 es consistente con lo reportado previamente en literatura [61], [69], [98], [99]. Un factor relevante de referencia es que el AS cerámico trazable *CarboNRT®*, comercializado por la empresa *CARBO Ceramics Inc.*, utiliza un 0,4% en peso de adición de óxido de gadolinio [47], [59], [69]. Por lo tanto, se estimó como punto de referencia la simulación realizada para el 0,5 % del óxido. Respecto a este último valor de concentración, se observa una supresión de la tasa de reacción en el detector XFD de 7,2 y 4,3 % en las formaciones *Limestone* y Vaca Muerta, respectivamente. En los detectores FD y ND se registraron supresiones menores. Asimismo, evaluando una concentración del óxido de 1 %, en el detector XFD, la supresión en *Limestone* es de 11,2 % mientras que en Vaca Muerta es de 6,4 %.

De esta manera, se puede apreciar la pérdida de señal en las mediciones de la formación Vaca Muerta, con supresiones de la tasa de reacción disminuyendo entre 2 y 8 % (para diferentes adiciones), en comparación con *Limestone*. Esto se debe a que, como se mencionó anteriormente, VM tiene presencia de elementos absorbentes de neutrones, disminuyendo la cantidad de estos últimos que llegan al detector.

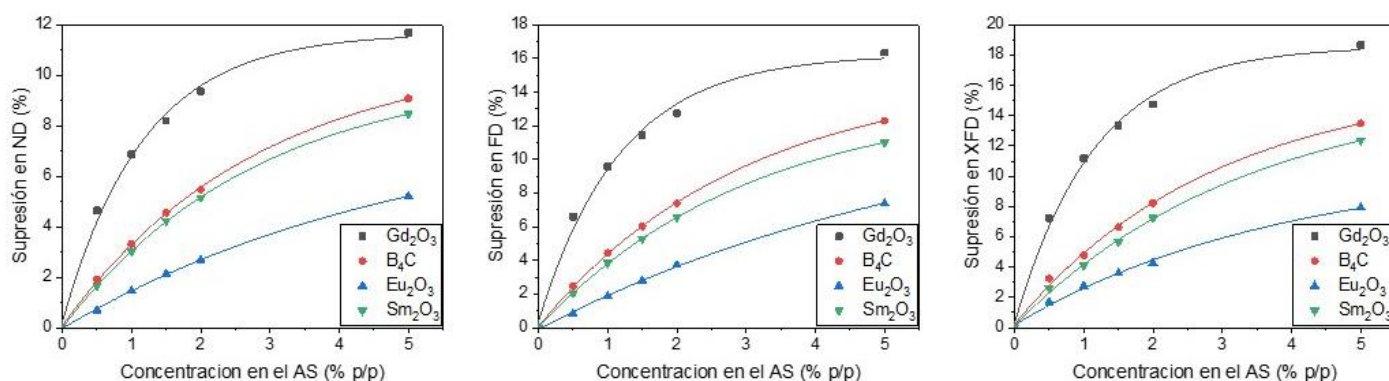


Figura 2.6. Supresión de la tasa de reacción en los distintos detectores. Formación *Limestone* de porosidad 20 p.u. saturada en agua pura.

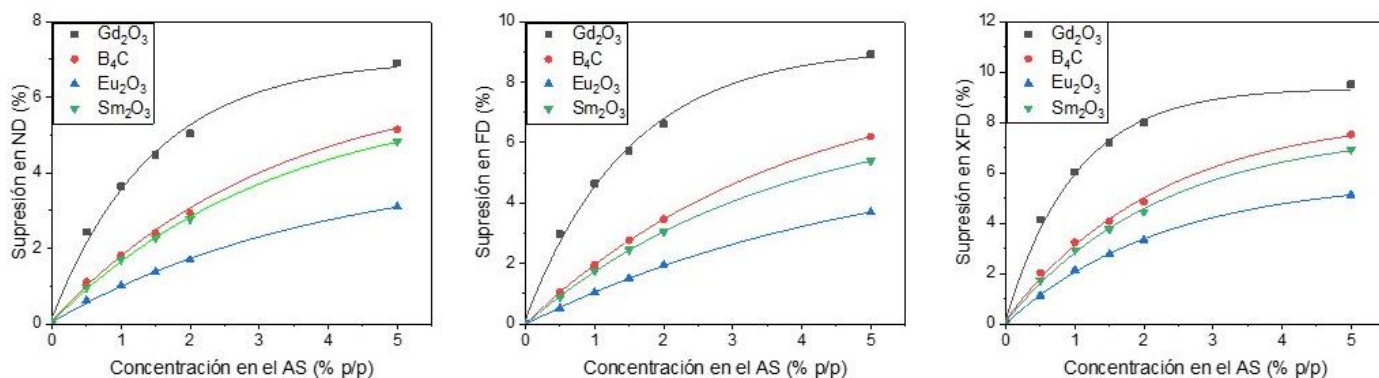


Figura 2.7. Supresión de la tasa de reacción en los distintos detectores. Formación *Vaca Muerta* de porosidad 5 p.u. saturada en agua pura.

Además, los resultados de las simulaciones son consistentes con los resultados de sección eficaz total calculados en la sección 2.2.2. Si se numeran estos compuestos en función de la ‘capacidad’ de supresión de neutrones que producen, ordenándolos de mayor a menor se tiene: 1) Gd_2O_3 , 2) B_4C , 3) Sm_2O_3 , 4) Eu_2O_3 . Sin embargo, se debe recordar que se están considerando concentraciones en peso. Se debe resaltar que la densidad del B_4C ($\approx 2,5 \text{ g/cm}^3$) es aproximadamente un tercio que la densidad de los óxidos de Gd, Sm y Eu ($\approx 7,5 \text{ g/cm}^3$). Por lo tanto, al adicionar una masa determinada de compuesto trazable, el volumen adicionado de B_4C será 3 veces el de los demás compuestos evaluados.

Por último se muestra el efecto que produce la salinidad del medio en la supresión de la tasa de reacciones. En la Figura 2.8 se muestran las curvas de supresión (detector XFD) para *Limestone* y *Vaca Muerta*, y se compara en ambos casos la formación saturada en agua pura contra una saturación en solución de NaCl de

170.000 ppm. En la misma Figura se observa una disminución significativa en la supresión del medio con salinidad respecto al agua pura. Observando las curvas en la formación *Limestone*, para una concentración del 0,5 % de Gd_2O_3 se tiene una supresión del 7 % en agua pura, mientras que en agua salada es del 3 %. Esta misma relación de supresión al pasar de agua pura a solución NaCl (aproximadamente 3/7) se mantiene para el B_4C y el Sm_2O_3 . Los porcentajes de supresión presentados por el Eu_2O_3 en solución de NaCl fueron significativamente más bajos, por lo que fue desestimado. Asimismo, para la formación Vaca Muerta se observa que la salinidad genera un efecto menor en la supresión, respecto a lo observado en *Limestone*.

El efecto generado por la saturación en medio salino, respecto a la saturación en agua pura, se pueden explicar debido a que el cloro (Cl) es un elemento moderadamente absorbente de neutrones ($\sigma_{Cl} \approx 44$ b) y además se evaluó una concentración extremadamente elevada del mismo, con el objeto de simular una condición de un medio supresor severo. Por otro lado, en ambos medios se observa que para obtener supresiones similares con B_4C y Sm_2O_3 se debe utilizar una concentración entre dos y tres veces mayor que al utilizar Gd_2O_3 , al igual que lo observado anteriormente.

Finalmente, se concluye que para generar aproximadamente la misma respuesta en la supresión de neutrones de un detector, se debería adicionar al agente de sostén el doble de concentración de B_4C o Sm_2O_3 que lo adicionado a un agente de sostén trazado con Gd_2O_3 .

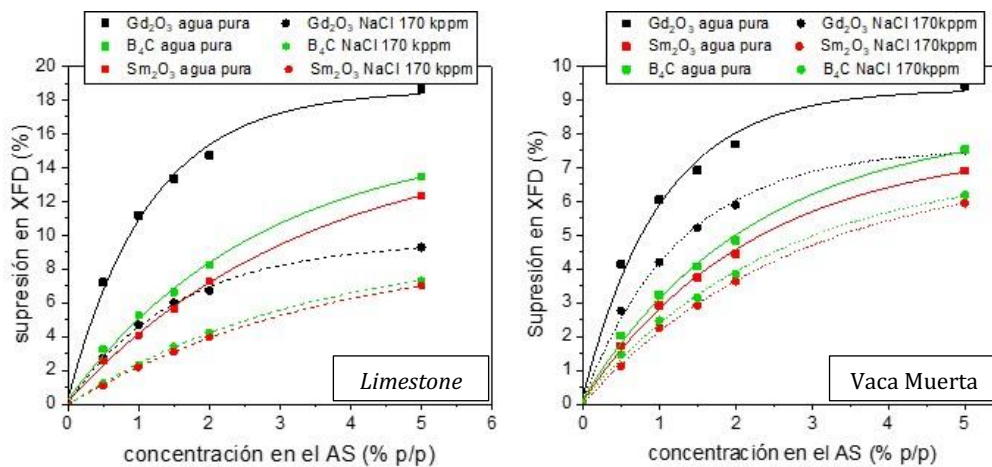


Figura 2.8. Efecto de la salinidad de la formación (*Limestone* y Vaca Muerta) en la supresión de tasa de reacciones medidas en el XFD.

2.4. Conclusiones

Se modelaron con MCNP las geometrías de un pozo petrolífero, dos tipos de formaciones geológicas de diferente composición y porosidad, una herramienta convencional de detección de neutrones térmicos y dos fluidos de diferente salinidad que rellenan los poros de la formación, agua pura y solución acuosa de NaCl con una concentración de 170.000 ppm.

La formación Vaca Muerta se describió en MCNP, con base en datos geoquímicos provistos por YPF. El AS trazable con sustrato de arena natural se modeló con base en datos obtenidos de literatura. En el caso del óxido de gadolinio, los resultados concuerdan con los reportados previamente por la literatura en un rango de 0,025% a 1% por peso del AS [48], [59], [69] en una formación de roca *Limestone* de 20 p.u. lleno de agua.

Respecto a la formación Vaca Muerta, mediante la simulación, se logró detectar una concentración mínima de óxido de gadolinio de 0,5 % en peso. En el caso del B_4C , se debe utilizar el 1,5 % para poder obtener una respuesta de medición similar al 0,5 % de Gd_2O_3 . Es importante destacar que la densidad del B_4C es aproximadamente un tercio de la densidad de los óxidos evaluados, por lo que su concentración en volumen (fracción volumétrica) sería significativamente más alta que la de estos. Esto es importante y debe contemplarse al momento de evaluar las propiedades estructurales y mecánicas de los AS.

Respecto al Sm_2O_3 , las curvas obtenidas fueron similares a las del B_4C , ya que generan supresiones similares para la misma concentración del compuesto en el AS. Por otro lado, el Eu_2O_3 es el compuesto que provoca la menor supresión en la tasa de reacciones.

En términos generales, respecto al Gd_2O_3 , posee aproximadamente el doble o más de supresión en la tasa de reacciones que el resto de los compuestos evaluados y, por lo tanto, su detectabilidad es más factible. Por este motivo, se sugiere, en principio, desarrollar un agente de sostén trazable con Gd_2O_3 , con una concentración del mismo que oscile entre 0,5 y 1,5 % en peso del AS, para asegurar una mayor probabilidad de éxito su detectabilidad.

Capítulo 3: Métodos de caracterización de los agentes de sostén trazables desarrollados

En el presente capítulo se describen las distintas técnicas y equipos de caracterización utilizados para evaluar la performance de los AS desarrollados en esta tesis. Los análisis y caracterizaciones se dividieron en cuatro bloques generales: Ensayos de caracterización específicos para AS recomendados por las normas internacionales API 19C, ISO 13503-2 e ISO 13503-5; Análisis térmicos para la caracterización de resinas; Evaluación química y estructural de los agentes de sostén; Estudio del grado de recubrimiento del AS y del compuesto trazable.

3.1. Ensayos de caracterización bajo normas API 19C e ISO 13503

En la industria petrolera, a fines de seleccionar adecuadamente un AS, hay que conocer adecuadamente la composición y propiedades físicas de los mismos. Por tal motivo se instauraron como base las normas del *American Petroleum Institute* (API) y los procedimientos recomendados por el *International Organization for Standardization* (ISO). Específicamente, las normas establecidas por estas dos organizaciones para la caracterización de agentes de sostén son la API 19C, ISO 13503-2 e ISO 13503-5.

3.1.1. Acondicionamiento de las muestras de agentes de sostén luego de su resinado

El alcance de estos ensayos aplica a la evaluación de la eficiencia del proceso de resinado a escalas de laboratorio y planta piloto. Luego de la etapa de resinado de agentes de sostén, en cualquiera de las dos escalas mencionadas, se procede a un tamizado del producto con el fin de acotar su granulometría mínima y máxima, según especificación. Sobre el tamiz superior (o tamiz grueso) se separan los aglomerados y aquellos granos con exceso de recubrimiento, mientras que el tamiz inferior (o tamiz fino) se separa el producto en especificación de los residuos de menor tamaño.

El equipo utilizado consta de una máquina vibradora diseñada específicamente bajo norma sobre la cual se monta el kit de tamices separadores. El tiempo y la frecuencia de vibración pueden ser seteados en el equipo según especificación de la técnica.

En la Figura 3.1 se muestra el equipo implementado.



Figura 3.1. Equipo utilizado para el tamizado de los AS en laboratorio.

3.1.2. Pérdidas por calcinación

El ensayo de pérdidas por calcinación (denominada LOI por sus siglas en inglés, *Loss On Ignition*), se utiliza para obtener la cantidad de material calcinable a 927 °C en un agente de sostén bajo las normas API 19C e ISO 13503-2. Esta técnica se aplica principalmente en AS resinados y su objetivo es determinar la proporción en peso de resina en el *proppant*.

Para determinar el LOI se pesa entre 6 y 10 g de muestra en un crisol pre acondicionado y se calcina en mufla a 927 °C durante 2hs. Cada muestra es analizada por triplicado. Luego el LOI se calcula según la ecuación 3.1.

$$LOI = \frac{\Delta m}{m_s} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde Δm es la diferencia de masa en la muestra luego de ser calcinada y m_s es la masa original de la muestra.

3.1.3. Densidad *bulk*

La densidad *bulk* describe la masa de agente de sostén que llena una unidad de volumen e incluye tanto los AS como los espacios que se generan entre ellos. Se utiliza para determinar la masa de AS necesaria para llenar una fractura o un tanque de almacenamiento. Además, la medida de densidad *bulk* es necesaria para calcular el valor de *Crush test*.

El equipo utilizado para realizar las mediciones se muestra en la Figura 3.2. Para medir la densidad se colocan en el embudo superior del equipo los agentes de sostén y se abre la perilla para que el material caiga en el recipiente que está debajo. Una vez lleno el recipiente, se enraza y se pesa; la densidad *bulk* (en g/cm³) se calcula según la ecuación 3.2. El volumen del cilindro es V_c y m_f es la masa de agentes de sostén dentro del recipiente.



Figura 3.2. Dispositivo utilizado para la medición de densidad *bulk* de AS bajo norma API 19C.

$$\delta_{bulk} = \frac{m_f}{V_c} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

3.1.4. Ensayo de resistencia a la rotura o *crush test*

El ensayo de resistencia a la rotura o *Crush resistance test* tiene por objetivo determinar la cantidad de agente de sostén que se rompen, resultando en un tamaño final inferior a su malla, ante una carga dada y se efectúa bajo las normas API 19C e ISO 13503-2. Las pruebas se realizan en muestras que fueron previamente tamizadas para que todas las partículas analizadas estén dentro del rango de tamaño especificado. Se mide la cantidad de AS triturado para cada nivel de tensión aplicada. La evaluación de los resultados de las pruebas indica la tensión máxima a la que debe estar sujeto el agente de sostén durante su aplicación en pozo.

El equipamiento utilizado consta de una celda de *Crush* específica y una prensa hidráulica (Figura 3.3) con capacidad de cumplir con niveles de presión de hasta 15000 psi. Estas se encuentran estrictamente descriptas en la norma API 19C.



Figura 3.3. Instrumental utilizado para el *Crush test* bajo norma API 19C.

El porcentaje de finos se calcula con la ecuación 3.3, donde w_0 es el peso de los agentes de sostén antes del ensayo y w_c es el peso de los finos que atraviesan la malla específica (AS que se rompieron) luego de haber sido sometidos a presión.

$$\eta = \frac{w_c}{w_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.3}$$

La norma API 19C requiere un valor de $\eta \leq 10\%$ para que sean utilizados en la fractura hidráulica y se informa la máxima presión a la cual la muestra cumple la norma.

3.1.5. Solubilidad en ácido

La solubilidad en solución ácida es un indicador de la cantidad de materiales solubles (carbonatos, óxidos de hierro, arcillas, etc.) presentes en los agentes de sostén, y permite evaluar la posibilidad de que estos materiales se utilicen en aplicaciones donde se encuentren en contacto con ácidos.

El ensayo de solubilidad se realiza bajo norma API 19C. Para ello se pesan aproximadamente 5 g de agentes de sostén (secos a 110°C hasta peso constante y luego enfriados a temperatura ambiente) y se les adiciona, en un vaso precipitado,

100 mL de una solución de ácido HCl: HF 12:3 (preparada a partir de ácido clorhídrico (HCl) y bifloruro de amonio (NH₄F₂)). Luego, el vaso se coloca en un baño de agua a 66°C durante media hora y transcurrido este tiempo los agentes de sostén se lavan para que no queden rastros de la solución ácida, se secan en estufa a 110°C hasta peso constante y se pesan.

El cálculo de la solubilidad en ácido (S) expresada en porciento de masa se muestra en la ecuación 3.4.

$$S = \frac{m_s - m_f}{m_s} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Dónde m_s es el peso inicial de los agentes de sostén y m_f es el peso de los agentes de sostén limpios y secos luego de ser sometidos a la solución ácida. Según la norma para agentes de sostén cerámicos el porcentaje de solubilidad en ácido no debe superar el 7%.

3.1.6. Ensayo de turbidez

Este ensayo se efectúa bajo norma API 19C y su propósito es determinar la cantidad de partículas finas que contaminan la muestra. En otras palabras, este ensayo indica los elementos blandos que posee el agente de sostén que, en presencia de agua, pueden crear finos en suspensión y obstruir el sistema de poros de la fractura. Se realizan mediciones de la propiedad óptica de una suspensión, que resulta de la dispersión y absorción de luz por las partículas suspendidas en el líquido humectante. Cuanto mayor sea el número de turbidez, más partículas en suspensión estarán presentes. Los resultados se expresan en FTU (Formazin Turbidity Unit / Unidades de Turbidez de Formazina) y/o NTU (Nephelometric Turbidity Unit / Unidades Nefelométricas de Turbidez)

3.1.7. Esfericidad, Redondez y análisis de distribución granulométrica

Esfericidad y redondez son dos parámetros utilizados para evaluar la forma de las partículas. La esfericidad (S) determina el grado de similitud de la forma de una partícula examinada respecto de una esfera. La redondez (R), en cambio, es una

medida de la rugosidad relativa de la partícula o de la curvatura a lo largo de su superficie.

Es importante conocer estos parámetros en los AS ya que influyen directamente en otras propiedades de los mismos, como, por ejemplo, en la resistencia mecánica del *bulk*, en su empaquetamiento, y en la capacidad de flujo que presentarán una vez alojados en la fractura.

Por otra parte, en la industria de *Oil & Gas*, la malla de los AS utilizada será seleccionada en base a las necesidades del pozo o yacimiento. Por este motivo, la distribución granulométrica es un parámetro relevante que debe conocerse en cualquier tipo de AS.

Para la medida de los parámetros mencionados se dispone del equipo Camsizer para análisis granulométrico, el cual tiene incorporado en su *software* la capacidad de determinar S y R. En este equipo, una muestra de AS es volcada en forma de lluvia y los granos son captados por una cámara de precisión durante su caída. Posteriormente el *software* del equipo efectúa un análisis estadístico, de la variable solicitada, sobre un elevado número de granos).

Es importante destacar que estos parámetros no fueron determinados bajo los estándares establecidos por norma API19C (la cual recomienda una determinación visual de R y S). Sin embargo, el equipo camsizer presenta una alta precisión y exactitud para estas medidas. En base a lo mencionado anteriormente, y al hecho de que R, S y granulometría son parámetros fundamentales para la información técnica de los AS, se decidió ubicar este apartado junto a las caracterizaciones bajo norma.

3.1.8. Ensayo de conductividad a largo plazo

El empaquetamiento de agentes de sostén, dentro de las fracturas, es el medio a través del cual van a transitar los hidrocarburos producidos en las formaciones de *Oil & Gas*. La conductividad es una medida de que tan permeable a los fluidos es el *proppant* que se alojará en las fracturas (se mide en milidarcys por pie, mD/ft). Por lo tanto, uno de los parámetros más importantes a la hora de elegir que agente de sostén usar, es la conductividad en condiciones similares a las de pozo [40], [100]–[102].

El equipo de Conductividad (Figura 3.4) es un instrumento de medición que está compuesto por una prensa que aplica y mantiene una determinada presión a una

pila de celdas. La misma consta de 2 celdas en las cuales se coloca el *pack* del agente de sostén a ensayar. Cuenta con dos circuitos hidráulicos uno para cada *pack* de agente de sostén, donde el fluido pasa a través de las bombas P-1100 HPLC que otorgan un flujo laminar de agua o solución de KCl al 2%. Los ensayos se realizan a un caudal constante de 2 mL/min y en cada etapa donde se eleva presión de confinamiento se barren caudales de 2, 3, 4, 2.5 y 3.5 mL/min. Al fluido se lo hace circular por un recipiente de acero inoxidable con arena de sílice pura (silicador), con presión y temperatura controladas para saturar el fluido con la arena de acuerdo con los procedimientos ISO. Dos transductores de presión diferencial miden la presión a través de puertos de medición en cada celda de conductividad. Las celdas de ensayo pueden ser expuestas a diferentes temperaturas que se controlan mediante un software y sus respectivos sensores. El fluido desoxigenado atraviesa dos filtros y es regulado por una válvula de contrapresión o presión poral entre los 300-500 psi como establece la ISO 13503-5. Las celdas de conductividad se hacen de acero inoxidable 316, construidas según las especificaciones de la norma ISO 13503-5. Esto permite ver cómo se desarrolla el *pack* cuando se inyecta el fluido de fractura, para determinar la eficiencia de rotura y la limpieza del *pack*.

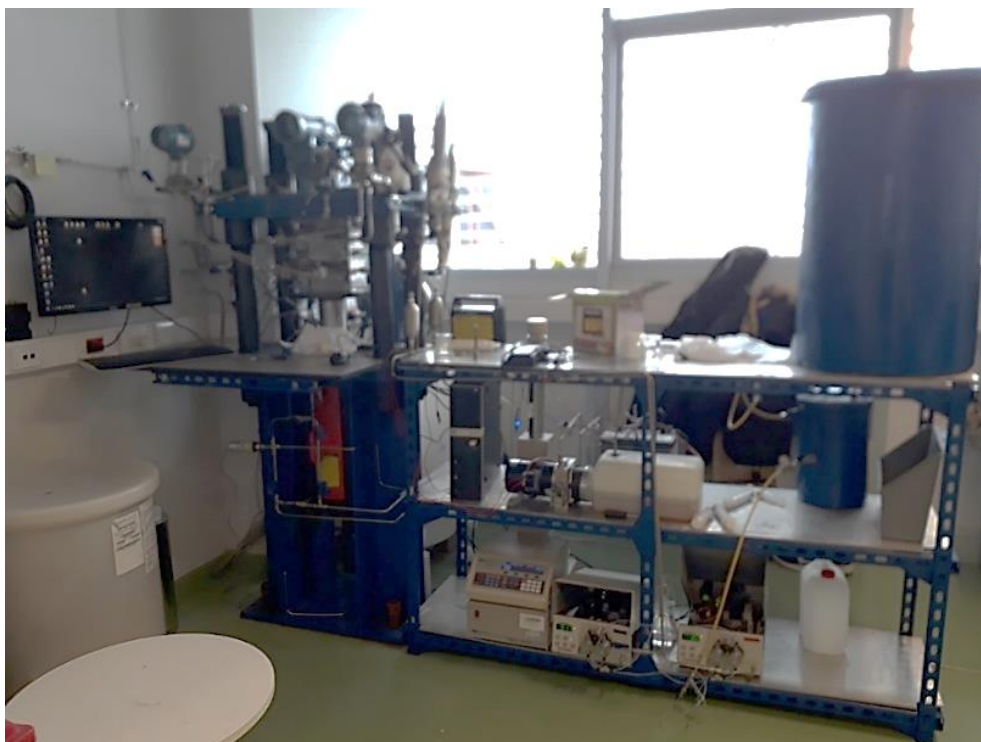


Figura 3.4. Equipo utilizado para los ensayos de conductividad efectuados en esta tesis.

Las medidas de conductividad se efectuaron sobre muestras características que son representativas de un lote de muestras y sobre el producto final producido en cada etapa del desarrollo de los agentes de sostén (laboratorio, planta piloto, escalado industrial). Además, se realizaron estos ensayos sobre los sustratos comerciales utilizados y se estudió el cambio de la conductividad de los agentes de sostén al recubrirlos con resina novolaca impregnada en material trazable. Es importante destacar que el equipo de conductividad disponible en Y-TEC es de gran importancia dentro de la empresa y para YPF, por lo que es muy solicitado y se encuentra permanentemente en uso. Además, el tiempo de un ensayo dura aproximadamente siete días. Por este motivo, durante el desarrollo de este trabajo solo se ensayaron bajo esta técnica las muestras más relevantes.

3.2. Caracterización térmica de resinas

3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido [103], [104] (en inglés, *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) es una técnica termo analítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. Las distintas transiciones exotérmicas o endotérmicas que puedan ocurrirle a la muestra son visualizadas en el gráfico como picos (transiciones de primer orden) o variaciones en la pendiente de la curva (transiciones de segundo orden). Una de las transiciones de interés en polímeros es la temperatura de transición vítrea (T_g). La T_g es la temperatura por encima de la cual se produce una transición reversible en la que las regiones no cristalinas del polímero cambian de un estado vítreo (rígido y frágil) a un estado denominado viscoelástico, con una pérdida de rigidez [105], [106].

Para la medición de T_g se utiliza el método descrito en ASTM E 1366 (2014). El mismo consiste en extrapolar dos rectas de la curva experimental a ambos lados de la zona de la T_g , y luego trazar una tercera recta, la cual debe ser tangente al punto de inflexión de la curva experimental. Las dos extrapolaciones se interceptan con la recta tangente en dos puntos, los cuales delimitan la zona de referencia. La T_g se define como el punto de la curva DSC coincidente con la altura media de la zona previamente mencionada. Para realizar los ensayos calorimétricos se utilizó el equipo Thermal Analysis 2500.

Esta técnica solo se implementará en el estudio de resinas presentado en el capítulo 5.

3.2.2. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (en inglés, *Thermogravimetric analysis*, TGA) es un método de análisis térmico, en el cual se determina la pérdida de masa de la muestra en función de la temperatura. Esta técnica se utiliza generalmente para caracterizar materiales a través de patrones de descomposición térmica específicos. Los ensayos termogravimétricos fueron llevados a cabo en el equipo Thermal Analysis 5500 ubicado en el laboratorio 44 de Y-TEC.

Esta técnica solo se implementará en el estudio de resinas presentado en el capítulo 5.

3.2.3. Punto de ablandamiento

El punto de ablandamiento (en inglés, *Softening point*, SP) es la temperatura a partir de la cual un dado material ha fluido una cierta distancia en las condiciones de ensayo. El experimento consiste en calentar las muestras hasta que pasan de estado sólido a líquido. El ensayo requiere de un crisol de muestra con un orificio específico en la parte inferior. Una vez que la muestra se ablanda, se extiende hacia abajo y alcanza una distancia desde el orificio del crisol determinada por el método. En dicho momento, la temperatura del horno se registra como la temperatura del punto de ablandamiento de la muestra.

Esta técnica solo se implementará en el estudio de resinas presentado en el capítulo 5.

3.3. Evaluación química y estructural de los agentes de sostén

Las normas actuales establecidas para la caracterización de *proppants* no contemplan la propiedad trazable que poseen los agentes de sostén desarrollados. Por lo tanto, es de especial interés diseñar metodologías que permitan evaluar la estabilidad del *recubrimiento* y del material trazable, bajo condiciones severas, con la finalidad de extrapolar los resultados a su posible aplicación en pozo.

Los principales factores a tener en cuenta son la interacción química del recubrimiento de resina y del material trazable frente a los fluidos presentes en el

pozo, y el efecto producido a los AS durante el bombeo y luego de su fijación en las fracturas.

Para obtener información sobre el comportamiento de los AS desarrollados frente a condiciones similares a las mencionadas se diseñaron una serie de experimentos de laboratorio: Pruebas de envejecimiento químico y pruebas de fricción.

3.3.1. Pruebas de envejecimiento en agentes de sostén resinados

Estas pruebas fueron diseñadas específicamente para evaluar la estabilidad química y mecánica del recubrimiento de los AS, ante condiciones severas. El objetivo de esto es poder estimar, en estos aspectos, la performance y el comportamiento del AS en condiciones realistas.

Las pruebas de envejecimiento, basadas en trabajos previos [107], fueron diseñadas con el objeto de evaluar la estabilidad del recubrimiento de resina y del material trazable en presencia de distintos entornos químicos.

Los ensayos consisten en introducir una muestra de AS, junto con el medio líquido a evaluar, en un recipiente hermético sometido a presión y temperatura determinadas. Esta prueba se realiza en condiciones estáticas para evitar efectos provocados por la fricción que pudiesen afectar los resultados del ensayo.

Se utilizaron celdas de envejecimiento OFITE [108], mostradas en la Figura 3.5. Para realizar los ensayos, las celdas se cargan con 150 g de muestra de agente de sostén y 200 mL del medio líquido a evaluar, luego se presurizan con un gas inerte (nitrógeno) y se colocan en un horno seteado a la temperatura de estudio definida.

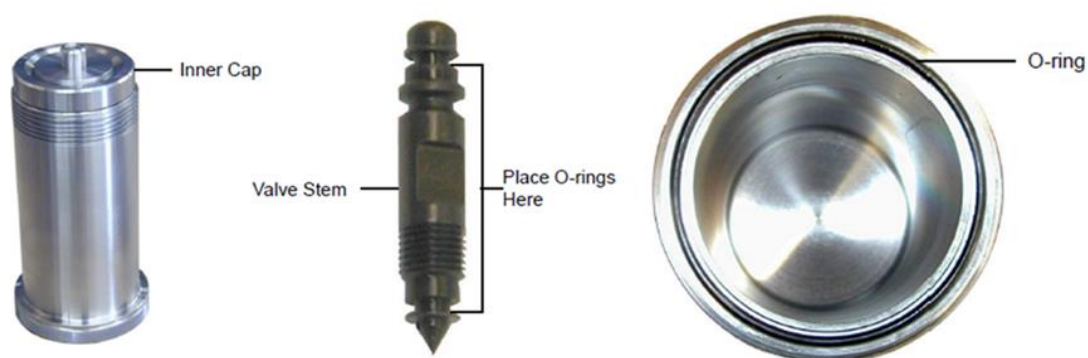


Figura 3.5. Celda OFITE utilizada para los ensayos de envejecimiento.

Finalmente, luego de efectuar las pruebas de envejecimiento, las muestras resultantes serán caracterizadas bajo norma ISO mediante los ensayos de LOI y *Crush test*. También se evaluarán el recubrimiento de resina y el compuesto trazable mediante SEM y, además, el compuesto trazable mediante ICP-OES (Espectrometría de plasma por acoplamiento inductivo).

3.3.2. Pruebas de fricción en agentes de sostén resinados

Durante la etapa de bombeo de los agentes de sostén dentro del pozo, estos sufren un proceso de fricción intensa y se desconocen los efectos causados sobre el recubrimiento de resina y el material trazable. El caudal de bombeo de los fluidos de fractura es de aproximadamente 60 barriles/minuto, lo que significa aproximadamente una velocidad lineal de 20 metros/segundo. No obstante, aunque estas velocidades son elevadas, el fluido de fractura utilizado es un gel lineal de alta viscosidad, lo que disminuye significativamente el rozamiento entre los granos de AS (datos provistos por YPF).

Los experimentos de fricción fueron diseñados con el objetivo de generar un rozamiento intenso entre los granos de AS, en medio líquido, y evaluar los efectos producidos sobre el recubrimiento de resina y el material trazable. Para efectuar el ensayo se colocaron alícuotas de 10 g del AS en un vaso de precipitados con 50 mL de agua destilada. La muestra es agitada por medio de un bazo y una platina magnética, en la Figura 3.6 se muestra el procedimiento efectuado. La velocidad de agitación (270 rpm) fue seteada con el fin de generar la mayor turbulencia permitida por el instrumental de ensayo.

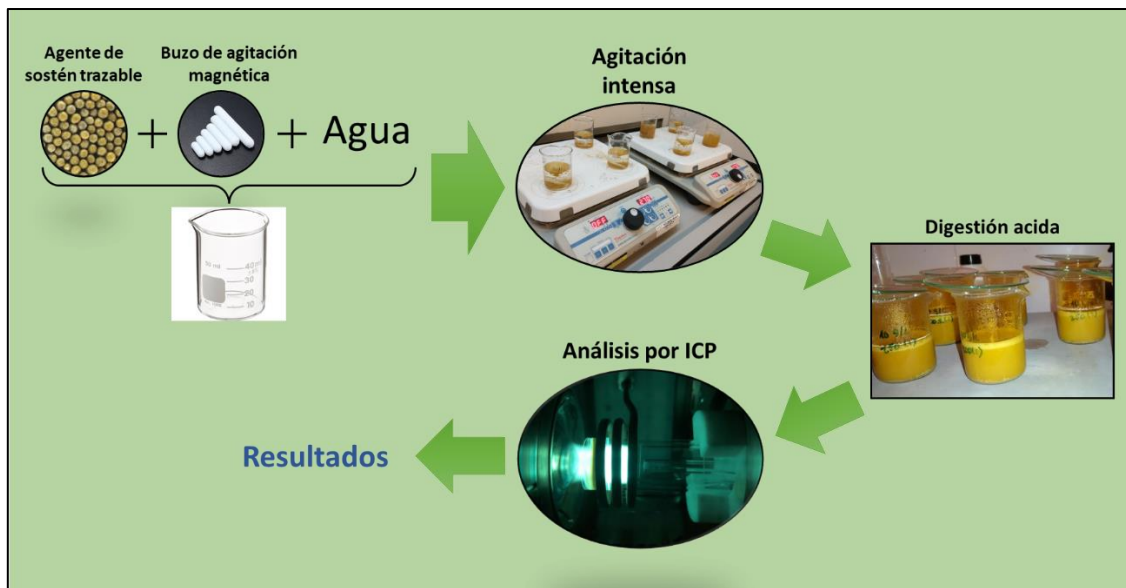


Figura 3.6. Flujograma del procedimiento de los ensayos de fricción.

3.3.3. Estudio de resistencia mecánica por compresión diametral de grano simple en agentes de sostén cerámicos

Durante el avance de esta tesis se desarrolló una metodología de caracterización mecánica de agentes de sostén basado en el estudio de la compresión diametral individual. Este consiste en compresión granos de *proppants* individuales hasta su rotura y realizar un análisis estadístico, de la resistencia máxima, sobre múltiples granos [109].

El estudio se basó en una muestra comercial de agentes de sostén cerámicos, “Carboceramic Econoprop” malla #20/40 y la resistencia a la rotura se midió utilizando una prensa de prueba universal *Instron 4483* provista de una celda de carga de 2 kN.

Se muestrearon aleatoriamente 50 granos de AS y se le midió el diámetro promedio y su peso. Luego se comprimieron a una velocidad de 0.018 mm/min hasta su rotura. Para el análisis estadístico se utilizó la distribución de *Weibull*, que en este tipo de muestras (cerámicos, fractura frágil y comportamiento Hertziano), se ajusta mejor que la mayoría de las distribuciones conocidas.

La aplicación del análisis de *Weibull* en materiales frágiles involucra las siguientes consideraciones [110], [111]: El material se modela como una cadena de ‘n’ eslabones. El modelo de la cadena se basa en la observación de que la carga de rotura no es exactamente la misma cuando una fuerza externa rompe varillas idénticas. La tensión de rotura de la cadena está determinada por la resistencia de su elemento

más débil. Weibull considera que un cuerpo contiene una distribución estadística de heterogeneidades que no interactúan. El material se subdivide en elementos de volumen, como eslabones de una cadena, que compiten por romperse, y el ganador es el elemento de volumen que causa la fractura.

La distribución de Weibull es una función de tres parámetros. Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones se simplifica en una función de dos parámetros, la cual se describe en la ecuación 3.5:

$$P = \left(\frac{m}{\sigma_0}\right) \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{m-1} \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \right] \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Donde m es el parámetro de forma, σ_0 el parámetro de escala y σ la variable (en este caso, la tensión máxima de compresión). Al integrarla matemáticamente y reordenar se obtiene la ecuación de una recta (ecuación 3.6), a partir de la cual se pueden calcular experimentalmente los parámetros m y σ :

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1-P} \right) \right) = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad \text{Ecuación 3.6}$$

3.3.3.1 Resultados del estudio por compresión diametral

Los diagramas de carga vs desplazamiento presentaron el mismo comportamiento en todas las probetas ensayadas (Figura 3.7). Los gráficos se pueden segmentar en una región inicial curva, seguida de una zona lineal dada por un comportamiento elástico, y finalmente una caída brusca dada por la rotura del material.

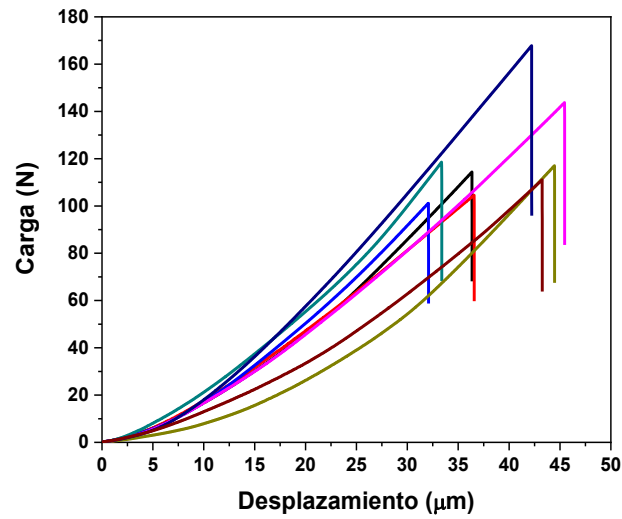


Figura 3.7. Curvas de carga vs desplazamiento de los AS cerámicos.

Para determinar el esfuerzo aplicado sobre cada *proppant* al comprimirlo, e independizarse del tamaño de la probeta, se utiliza la solución de las ecuaciones de Hertz propuesta por Hiramatsu y Oka [112], mostrada en la ecuación 3.7:

$$\sigma_T = \frac{kL}{\pi R^2} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Donde R es el radio de la esfera, k es una constante (con valores que oscilan alrededor de 1) y L es la carga aplicada.

Finalmente, a partir de las curvas de carga vs desplazamiento, y las ecuaciones 3.6 y 3.7 se efectuó el gráfico lineal de Weibull y la curva acumulativa, mostradas en la Figura 3.8:

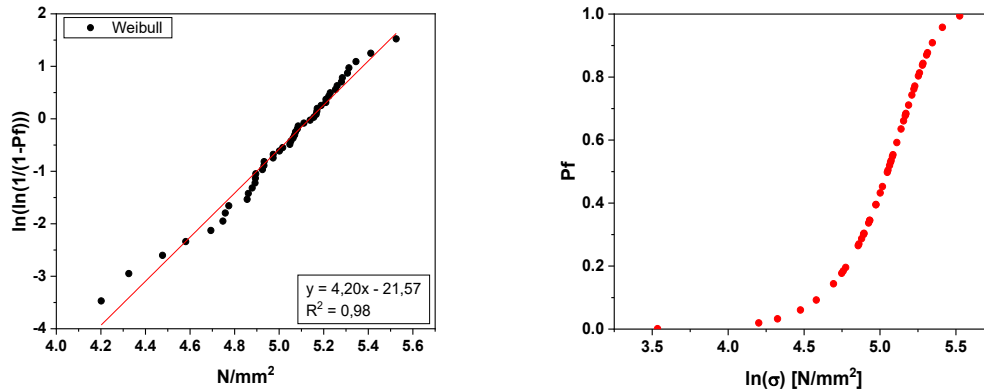


Figura 3.8. Regresión lineal de Weibull (izquierda) y curva de probabilidad acumulada (derecha).

El enfoque estadístico fue efectuado con éxito y partir de este estudio se pueden calcular y analizar parámetros mecánicos simples (tensión, deformación y pendiente).

Este agente de sostén cerámico exhibió un comportamiento de tipo Weibull (regresión lineal con $R^2 = 0.98$), un parámetro de forma (relacionado con la dispersión de los valores de tensión máxima) $m = 4.2$ y una resistencia nominal $\sigma_0 = 169.9 \text{ N/mm}^2$ (parámetro de escala).

Si bien se realizó el estudio a partir de 50 probetas, se pueden obtener valores estadísticos relevantes ensayando un mínimo de 20 probetas, obteniendo regresiones lineales con $R^2 > 0.90$.

A partir de la gráfica P_f vs $\ln(\sigma)$ se pueden estimar la proporción de AS que fallan para un determinado valor de tensión aplicada. A diferencia de la prueba de *Crush* típica (que representa valores de rotura correspondientes a una presión de cierre), estas pruebas permiten estimar la presión directa que soporta cada grano del apuntalante, lo que permite obtener más información de su comportamiento individual.

Esta estrategia experimental no fue empleada para la caracterización de los AS desarrollados en el presente trabajo de tesis, debido a que se parte de sustratos comerciales producidos por terceros y el recubrimiento de resina es un factor adyacente que se debe continuar estudiando. Sin embargo, la metodología puede ser empleada para el control, comparación y desarrollo de *proppants* cerámicos industriales.

3.4. Estudio del grado de recubrimiento del agente de sostén y del compuesto trazable

3.4.1. Evaluación del grado de recubrimiento y de aglomerados mediante lupa y SEM

La evaluación de estos parámetros se efectuó con el fin de mejorar la performance del proceso de resinado y del producto final.

El grado de recubrimiento hace referencia a la proporción de agentes de sostén que fueron recubiertos, total o mayoritariamente, durante el proceso de resinado. La eficiencia en el recubrimiento impacta directamente sobre la fijación y distribución del material trazable en el AS. Además, este influye en las propiedades mecánicas del *proppant*.

Por otro lado, los aglomerados constan de la unión de partículas finas que durante el tamizado se comportan, en su conjunto, como una partícula individual y son retenidas junto al material en especificación. Estos aglomerados, que ante esfuerzos débiles se disgregan, afectan negativamente al *Crush test* y a la conductividad del agente de sostén. Por este motivo, su valor no debe sobrepasar un límite máximo.

Ambas magnitudes se determinan por conteo sobre un total de partículas muestreadas. Los equipos utilizados son lupa con magnificación de entre 15 y 40 x y microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscope*).

El microscopio electrónico utilizado, es un equipo marca FEI modelo QUANTA 200. Este fue operado en régimen de bajo vacío y con un potencial de aceleración de entre 15 y 20 kV. Las imágenes fueron reconstruidas a partir de detectores de electrones secundarios (SE) y de electrones retrodispersados (BSE). Asimismo, mediante un detector de espectrometría de rayos X (EDS), se realizó un análisis elemental de las zonas de interés. La preparación de muestras de AS, para su posterior observación en SEM, fue efectuada de dos formas distintas: 1) colocación de la muestra en un portaobjetos provisto de una cinta doble faz conductora, para la observación superficial de los granos y, 2) inclusión de la muestra en una pastilla de resina epoxi, con posterior desbaste y pulido de la muestra para observar un corte transversal de los AS.

3.4.2. Cuantificación del compuesto trazable

Para determinar la concentración de los compuestos trazables en una muestra de agentes de sostén se debe realizar una operación en dos etapas: primero se debe disolver el elemento trazable mediante una técnica de digestión ácida para luego cuantificarlo por ICP - OES:

Digestión ácida de las muestras de AS

El método tiene por objetivo disolver completamente el elemento que se desea cuantificar. Para esto se pesa una muestra determinada de AS trazable, se coloca en un vaso de precipitados y se agrega cantidad suficiente de agua regia (tres partes de HCl y 1 parte de HNO₃, ambos ácidos concentrados). Luego se tapan para evitar pérdidas de vapores y se calientan a ebullición suave durante un tiempo mínimo de 2hs. Este tiempo es suficiente para disolver el recubrimiento de resina del AS, el material trazable en su totalidad, y parte del sustrato. Una vez finalizada la digestión, el líquido restante se trasvasa a un matraz aforado y se lleva a volumen.

Por cada muestra de AS analizada, los ensayos de digestión ácida se realizaron por duplicado y, además, una digestión utilizando el mismo procedimiento, pero sin AS (blanco de referencia). El blanco de referencia sirve para garantizar la calidad del ensayo.

De la solución resultante se extraerán las alícuotas necesarias para la cuantificación del elemento trazable. En la Figura 3.9 se muestra el instrumental utilizado para la digestión de muestras.



Figura 3.9. Instrumental utilizado para la digestión ácida de AS.

Cuantificación mediante espectrometría de plasma

La Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), es una técnica de análisis multielemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica (a excepción de C, N, O, H, F, gases nobles y algunos elementos poco frecuentes) con una sensibilidad que puede llegar al orden de ppb (partes por billón). Las muestras son introducidas en forma líquida, transformadas mediante un nebulizador en un aerosol y excitadas mediante un plasma de argón. Las emisiones de los átomos excitados se recogen mediante un sistema óptico basado en un policromador combinado con detectores CCD, obteniendo espectros de emisión para las líneas seleccionadas en cada elemento. A partir de estos espectros, y de la construcción previa de una curva de calibración, el software del equipo realiza los cálculos correspondientes y arroja como resultado la concentración del elemento solicitado en la alícuota inyectada.

Se utilizó un equipo ICP-OES PERKIN ELMER Optima 2000. Este equipo se encuentra equipado con un *autosampler* PERKIN ELMER AS90Plus, un nebulizador ultrasónico con cámara desolvatadora (CETAC U5000), nebulizador de temperatura controlada GLASS EXPANSION y un regulador de flujo. Para efectuar las mediciones se

realizaron previamente las curvas de calibración, construidas mediante la medición, en el ICP, de soluciones (patrón) de concentración conocida.

3.5. Especificaciones generales

En la Tabla 3.1 se presentan, de forma resumida, las técnicas mencionadas en este capítulo. En la misma se expresan las especificaciones de valor máximo y mínimo aceptable, la norma bajo la cual se opera la técnica, la frecuencia de muestreo y el instrumental utilizado.

Tabla 3.1. Ensayos y técnicas de caracterización de los *proppants* desarrollados.

Descripción	Especificación		Norma	Frecuencia	Instrumento
	Mínimo	Máximo			
Granulometría tamices superiores (grueso)	-	1,0 %	API 19C	Por lote	Tamiz
Material en especificación	90 %	-	API 19C	Por lote	
Granulometría tamices inferiores (fino)	-	1,0 %	API 19C	Por lote	
Esfericidad	0,6	-	API 19C	Por lote	Camziser / Lupa
Redondez	0,6	-	API 19C	Por lote	
Densidad <i>bulk</i> (g/cm ³)	1,30	1,60	API 19C	Por lote	Dispositivo según norma / balanza analítica
Solubilidad en ácido (%)		7,0	API 19C	Muestras seleccionadas	Instrumental de laboratorio
Perdida por calcinación (LOI)	85 % del LOI teórico	-	API 19C	Por lote	Mufla / balanza analítica
<i>Crush resistance test</i> (10kpsi)	-	10 % de finos	API 19C	Por lote	Celda de Crush / prensa manual
Evaluación grado de recubrimiento	95 %	-	Determinada en esta tesis	Por lote	Lupa / SEM
Evaluación de aglomerados	-	10 %	Determinada en esta tesis	Por lote	Lupa / SEM
Cuantificación de material trazable	Determinado por simulación	-	[59], [69], [113]	Por lote	XRF / ICP
Eficiencia del proceso	-	-	-	Por lote	Balanza granataria
Conductividad	-	-	ISO 13503-5	Muestras seleccionadas	Equipo de conductividad

3.6. Conclusiones

Las técnicas especificadas por norma para la caracterización de agentes de sostén tienen por objetivo general determinar su performance para apuntalar las fracturas y permitir una buena extracción de hidrocarburos. Por lo tanto, todos estos ensayos son necesarios para caracterizar cualquier tipo de agente de sostén.

No obstante, para el caso de propiedades adicionales, como la trazabilidad, es indispensable generar nuevos experimentos de caracterización que permitan estimar la efectividad de cada propiedad particular al aplicar el AS en un pozo.

Las pruebas de envejecimiento y fricción diseñadas, permitieron evaluar la estabilidad del recubrimiento de resina y el material trazable frente a condiciones físicas y químicas severas. Estos experimentos sirvieron de referencia para estimar la resistencia de los AS trazables y, en particular, la resistencia química y física del compuesto trazable y del recubrimiento.

El estudio de resistencia de los AS mediante compresión diametral individual requiere tiempos de ensayo y procesamiento de datos significativamente superiores respecto al *Crush test* establecido por norma. Esto lo vuelve complejo para su uso como un ensayo de control de calidad que requiere tiempos operativos relativamente acotados. Sin embargo, la compresión diametral puede ser una herramienta útil para estudiar el comportamiento mecánico de AS cerámicos durante la etapa de desarrollo del material.

Capítulo 4: Materias primas utilizadas para el desarrollo de los agentes de sostén trazables

En este capítulo se presentan las materias primas utilizadas en esta tesis, para el desarrollo y la producción de los agentes de sostén resinados trazables.

Se realiza una descripción de los sustratos (granulometrías y materiales utilizados como sustratos) y compuestos trazables con elevada sección eficaz de captura de neutrones térmicos, evaluados mediante simulaciones computacionales en el capítulo 2.

En lo que respecta a las resinas, se efectúa un enfoque más extenso, ya que estas son las responsables del recubrimiento del AS, de mejorar sus propiedades mecánicas, y de impregnar y contener los compuestos trazables. Finalmente, se efectúa un estudio de propiedades térmicas para evaluar una resina de origen nacional con potencial aplicación en AS.

4.1. Compuestos trazables

Los elementos evaluados experimentalmente para la producción de agentes de sostén trazables fueron el gadolinio (Gd) y samario (Sm) en sus formas de óxido, Gd_2O_3 y Sm_2O_3 respectivamente. Por otro lado, no se realizaron pruebas con Eu debido a que mediante las simulaciones computacionales se determinaron señales significativamente menores que para los otros elementos. En cuanto al boro, se debe destacar que su compuesto de mayor sección eficaz (B_4C) es menos denso que los óxidos de Gd y Sm y, se requiere un volumen de este tres veces mayor para lograr una misma concentración en peso que con los óxidos. Esta diferencia en volumen podría comprometer estructuralmente al recubrimiento de resina y afectar sus propiedades mecánicas. Además, es un material de dureza similar al diamante, por lo que su molienda es costosa. Por estos motivos, el uso de compuestos de boro fue planteado como un desarrollo a futuro.

Respecto al Gd_2O_3 utilizado, el mismo fue proveniente de China y de India. En ambos casos, la ficha técnica indica una pureza superior al 99,95 %. En cuanto al Sm, se evaluó un óxido industrial, proveniente de India, con 99.95 % de pureza.

La presentación de estas materias primas destinadas a los procesamiento en laboratorio y planta piloto vienen en forma de polvos finos de color blanco.

4.2. Sustratos: arenas naturales y AS cerámicos

Durante el transcurso del presente trabajo se evaluaron diferentes tipos de sustrato con el fin de obtener versatilidad en los productos y cumplir con los requisitos asociados a las necesidades de los distintos yacimientos de *Oil & Gas*. Los sustratos utilizados para el desarrollo de los AS trazables en el presente trabajo se pueden asociar en dos categorías principales: Arenas naturales y AS cerámicos comerciales. Las arenas naturales existen de muchas calidades y procedencias. En el país hay actualmente múltiples canteras de las cuales se extraen arenas aptas para su uso como AS.

Como se mencionó en la sección 1.3, los AS cerámicos proporcionan una mayor conductividad y durabilidad debido a su alta resistencia mecánica, esfericidad y redondez. En general, se pueden utilizar en cualquier tipo de yacimiento debido a su elevada resistencia [35]. Son sintéticos, lo que los vuelve más costosos, y se producen principalmente a partir de materias primas como la bauxita y el caolín. En

la actualidad, los AS cerámicos se utilizan principalmente en yacimientos con presiones de cierre (presión a la cual la fractura se cierra sin la presencia de AS) superan los 10.000 psi [27], [38], [40].

En la Tabla 4.1 se presentan las mallas y tipos de sustratos estudiados para el desarrollo de los AS resinados trazables. Su uso fue definido en función de las necesidades de YPF durante las distintas etapas del proyecto. Al comienzo de este trabajo de tesis se resinaron y evaluaron muestras de arena natural y sustratos cerámicos de malla #30/50. Posteriormente, se realizaron los estudios y ajustes necesarios para resinar arena natural de malla #30/70, con la cual, además, se realizaron pruebas a escala industrial. Finalmente, se efectuaron reajustes del procesamiento para el uso de un sustrato cerámico de malla #20/40.

Las caracterizaciones bajo norma de estos sustratos se presentarán en el capítulo 5, dado que se utilizan como valores de referencia para evaluar la performance de los AS resinados trazables.

Tabla 4.1. Sustratos estudiados para el desarrollo de los AS resinados trazables.

Categoría de sustrato	malla	Identificación	procedencia
Arena natural	30/50	AN1	Importada (canadá)
		AN2	Nacional
		AN3	Nacional
		AN4	Nacional
	30/70	AN5	Nacional
		AN6	Nacional
AS cerámico	30/50	ASC1	Importada (China)
	20/40	ASC2	Importada (China)

En las Figuras 4.1 y 4.2 se muestran imágenes tomadas con lupa de los distintos sustratos evaluados en esta tesis.

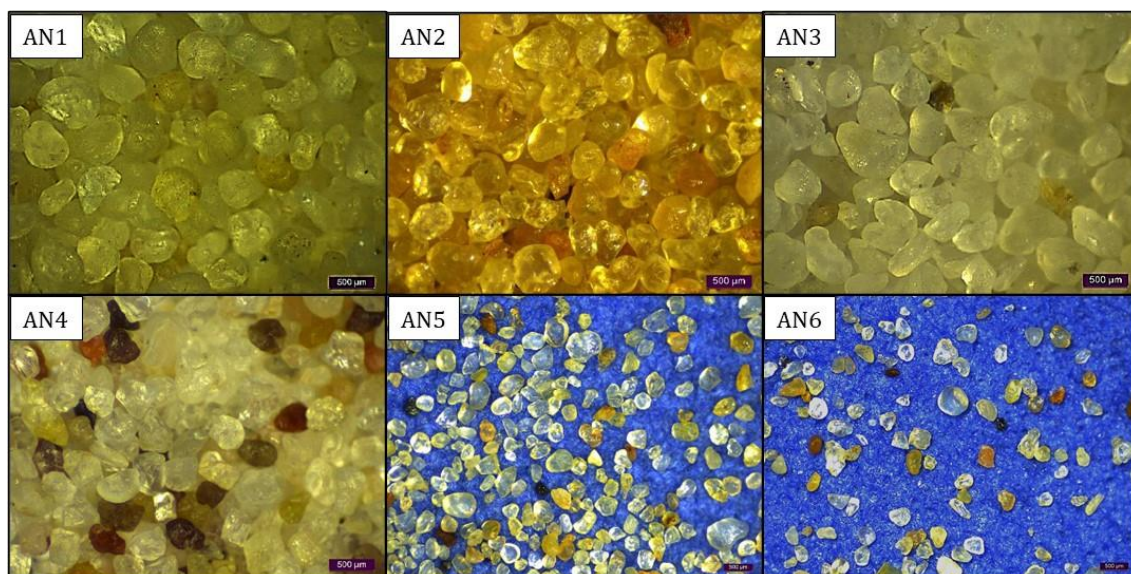


Figura 4.1. Arenas naturales utilizadas como sustratos en esta tesis.

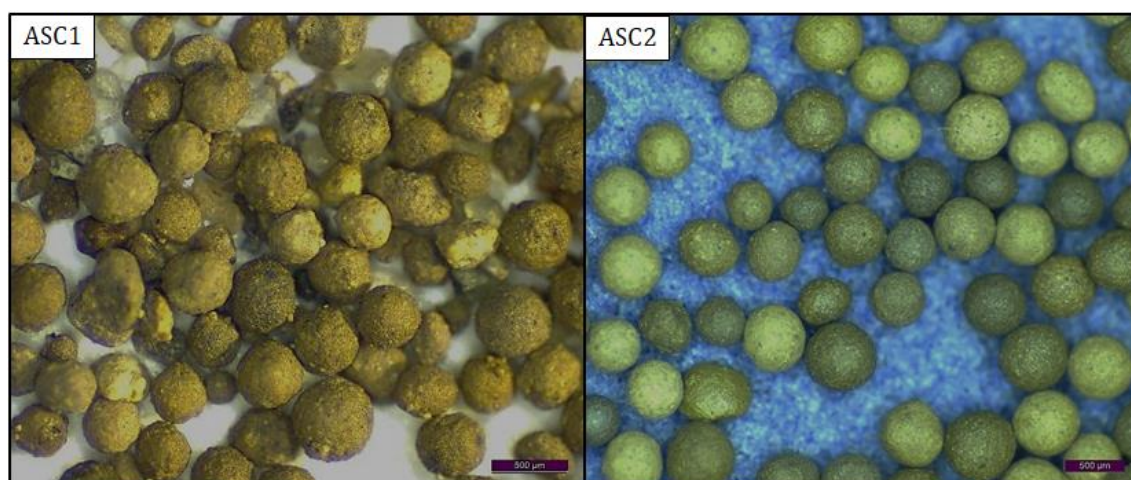


Figura 4.2. AS cerámicos utilizados como sustratos en esta tesis.

4.3. Resinas

4.3.1. Estructura química de las resinas fenólicas

Las resinas fenol-formaldehído son las primeras resinas sintéticas comerciales y tienen más de 100 años de historia de aplicación.

En general, las resinas fenólicas se dividen en 2 categorías [114], [115]: novolaca y resol, dependiendo de la relación molar de los reactivos fenol y formaldehído (P y F, respectivamente) y las condiciones de reacción. Los resoles se preparan a partir de fenol con exceso de formaldehído (relación molar $F/P > 1$) con catalizadores alcalinos. Las resinas novolaca se sintetizan por reacción de fenol en exceso con formaldehído (generalmente, $F/P = 0.75 - 0.85$) con catálisis ácida, Figura 4.3.

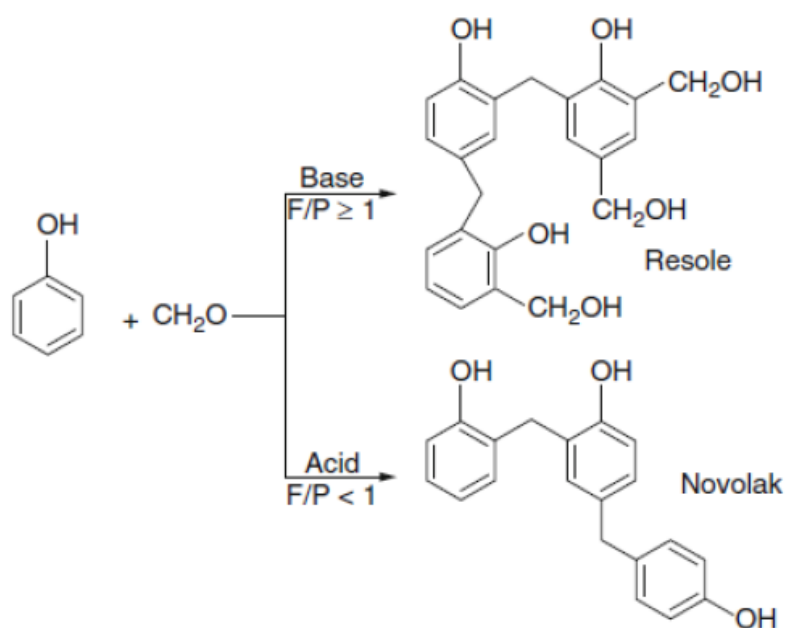


Figura 4.3. Ruta química de síntesis para resinas resol y novolaca [116].

Durante el transcurso del proyecto de la presente tesis se estudiaron y probaron distintas marcas de resinas del tipo novolaca.

En las resinas novolaca, las unidades de fenol generalmente se unen químicamente mediante puentes metileno. En la Figura 4.4 se muestra la estructura química de una resina novolaca, en donde se pueden observar las unidades repetitivas del polímero.

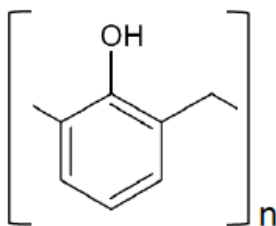
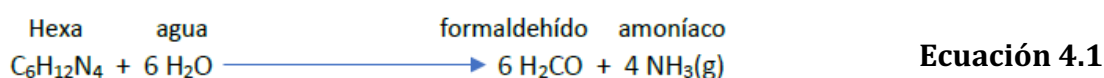


Figura 4.4. Unidad química repetitiva de una resina novolaca

Como se mencionó anteriormente, un catalizador ácido y un exceso molar de fenol respecto al formaldehído son las condiciones que se utilizan para producir resinas novolaca. A medida que evoluciona la reacción, las orientaciones aleatorias y las ramificaciones dan como resultado una mezcla compleja de polímeros de diferentes pesos moleculares y estructuras. La reacción finaliza cuando se agota el formaldehído (reactivo limitante), dejando a menudo hasta un 10% de fenol sin

reaccionar (fenoles libres). La destilación de la resina fundida durante su fabricación elimina el exceso de fenol y agua. Debido al agotamiento del formaldehído, la resina no puede reaccionar más sin la adición de un agente de reticulación (o agente entrecruzante). La reacción entre la resina y el agente entrecruzante es lo que se conoce como curado de la resina y el producto más utilizado para esto es la hexametilentetramina (HMTA), también conocida como hexa o hexamina. El hexa, al mezclarse con la resina y calentarse a temperaturas superiores a los 180°C sirve como fuente de formaldehído. En solución acuosa, el formaldehído existe en equilibrio con el metilenglicol sustancia que reaccionará químicamente con los grupos aromáticos de la resina para entrecruzar las distintas cadenas poliméricas [114], [116]–[118]. La reacción de descomposición del hexa está dada por la siguiente reacción química (ecuación 4.1):



Los fenoles libres son liberados gradualmente por las resinas y la velocidad de liberación se incrementa con el aumento de la temperatura. Esta pérdida de material debe ser considerada en el cálculo de material requerido para el recubrimiento de los agentes de sostén, según la especificación final del espesor de la capa buscada.

4.3.2. Resinas comerciales utilizadas en el desarrollo y fabricación de los agentes de sostén

Para el desarrollo y fabricación de los AS resinados se evaluaron resinas fenólicas novolaca comerciales. Se identificaron dos proveedores internacionales, cuyas resinas serán denominadas como RI y RI2. Estas resinas fueron diseñadas específicamente para su uso en agentes de sostén.

Además, se identificó un proveedor de resina nacional (denominada RN), la empresa Cividino Hnos., la cual será evaluada por primera vez para su uso en agentes de sostén.

La resina RN, comercializada por Cividino como FENOLCIV 0588 [119], viene presentada en forma de trozos de granulometría variada mezclado con polvo de la resina con coloración rojiza. Por otro lado, la resina RI [116], al igual que RI2, tienen

una presentación en forma de granallas regulares de color ámbar claro. En la Figura 4.5 se muestra la presentación de estas resinas y en la Tabla 4.2 se presentan sus especificaciones técnicas.



Figura 4.5. Presentación de las resinas RI (izquierda) y RN (derecha).

Tabla 4.2. Características de las resinas comerciales evaluadas.

Resina	Fenol libre (%)	Punto de ablandamiento (°C)	Presentación
RI	< 1.5	> 99	Granallas
RI2	< 1	> 100	Granallas
RN	< 10	> 100	Pellets de granulometría y forma variable

En particular, se realizaron estudios térmicos comparativos de la resina nacional vs la resina importada (RI). El objetivo de esto fue generar información que permita determinar la factibilidad de que la resina nacional se adecuada para su uso en AS. Para llevar adelante este estudio, se caracterizaron muestras de las resinas sin reacción de entrecruzamiento (resinas no curadas), resinas entrecruzadas con hexamina y, por último, muestras de agentes de sostén recubiertos con ambas resinas.

4.3.3. Ensayos para la evaluación de resinas nacional vs importada

4.3.3.1 Calorimetría diferencial de barrido

Para la caracterización, las muestras fueron previamente molidas. Los ensayos de DSC realizados sobre cada muestra consisten en dos ciclos de enfriamiento – calentamiento. El primer ciclo se efectúa con el fin de eliminar la historia térmica que poseen el material como consecuencia de su procesamiento (como sugiere la norma ASTM E-1356: 08: 2014). Las corridas se realizaron a una velocidad de 5°C/min desde 0 °C hasta 180 °C bajo una atmósfera de nitrógeno suministrada a un caudal de 50 mL/min.

4.3.3.2 Análisis termogravimétrico

Para el primer set de ensayos, la rampa de temperatura utilizada fue de 5°C/min bajo atmósfera de nitrógeno suministrada a 25 mL/min. Todas las muestras estudiadas (resinas curadas, resinas no curadas y AS resinados) se evaluaron desde temperatura ambiente hasta 400°C. Asimismo, se efectuaron curados in-situ de las resinas a 200°C dentro del equipo de TGA y posteriormente se sometieron a isothermas de 120°C o 200°C durante un tiempo de 300 minutos. Las temperaturas seleccionadas para estudiar la estabilidad térmica en el tiempo de las resinas corresponden, en el primer caso, a una temperatura similar a la del reservorio (aproximadamente 120°C) y, en el segundo caso, a una temperatura significativamente superior.

4.3.3.3 Punto de ablandamiento

Para el ensayo de punto de ablandamiento, se colocaron 0,5 g de muestra en copas de medición y se llevaron a estufa durante 24 hs. a 100 °C para fundir y eliminar la presencia de burbujas. El método se efectúa según la norma ASTM D 3104.

4.3.4. Resultados de las resinas evaluadas

4.3.4.1 Calorimetría diferencial de barrido

La Figura 4.6 muestra las curvas generadas por DSC sobre las dos resinas estudiadas sin proceso de curado previo (sin entrecruzamiento con hexa). Las curvas discontinuas corresponden al segundo ciclo del ensayo, sobre el cual se realizó el análisis comparativo. La primera transición energética que se puede observar en

ambas curvas, corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g) de las resinas, determinada a los 42,2°C y 38,7°C, para RI y RN, respectivamente. Posteriormente, observa una segunda transición alrededor de 100°C y 80 °C RI y RN, respectivamente, las cuales podrían corresponder a la fusión de dominios cristalinos que se encuentran en los polímeros. En términos generales, en el segundo ciclo ambas curvas muestran un comportamiento térmico similar en todo el intervalo estudiado.

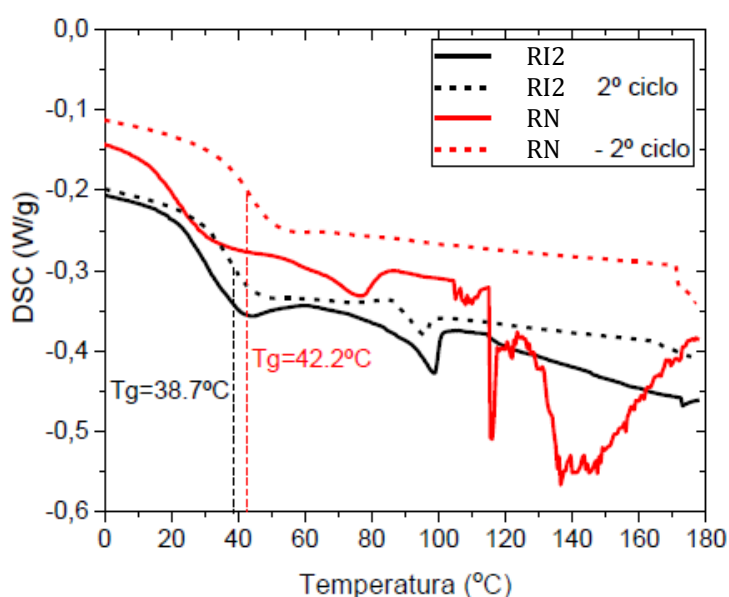


Figura 4.6. Curvas DSC de las resinas no curadas.

4.3.4.2 Análisis termogravimétrico

Análisis de las resinas

En la Figura 4.7 se muestran las curvas TGA correspondientes a las resinas no curadas. La pérdida de masa inicial hasta los 150 °C es de aproximadamente 2,5 % y 3,5 % para y RN, posiblemente asociada a la liberación de agua adsorbida (humedad) y a impurezas volátiles de los reactivos de polimerización. En el intervalo comprendido entre 150 °C y 190 °C la resina RN presenta una pérdida considerable de masa de aproximadamente 6 %, mientras que la disminución de masa de la resina RI es inferior al 1,5 %. Estas pérdidas corresponden a la liberación de fenol libre (punto de ebullición del fenol 181,7 °C) y los valores de pérdida de masa coinciden con los reportados en las fichas técnicas de ambas resinas [116], [119]. De acuerdo con estos resultados, el factor de conversión de masa entre las

resinas es de 1,05, y de acuerdo con la información suministrada por los proveedores el mismo es de 1,06. Por último, a temperaturas superiores a 190 °C, se observa una serie de decaimientos de masa de la muestra, lo cual se asocia a distintos procesos de degradación térmica (pirólisis) de estos polímeros.

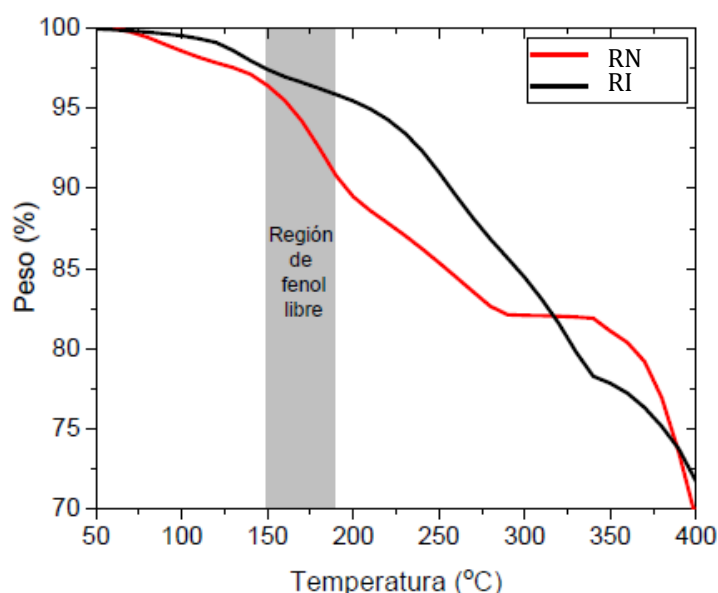


Figura 4.7. Curvas TGA de las resinas novolaca no curadas.

Las curvas TGA de las resinas entrecruzadas manualmente en laboratorio se muestran en la Figura 4.8. Se observa que hasta 150 °C la resina RI presenta una pérdida de masa del 4 % y la RN del 6 %. Esto podría deberse a humedad absorbida por las muestras luego del proceso de molienda. Por otro lado, debido a que la mayoría del fenol libre es liberado durante el curado, la pérdida de masa en el rango 150-190 °C es menor que la observada para el material sin entrecruzar. Sin embargo, para el material curado, se continúa observando una pérdida de masa en dicho rango, lo cual podría estar asociado a una pérdida de fenol libre residual y/o residuos del agente entrecruzante. Finalmente, en el rango de temperatura de interés (hasta los 200 °C), ambas resinas muestran un comportamiento térmico similar.

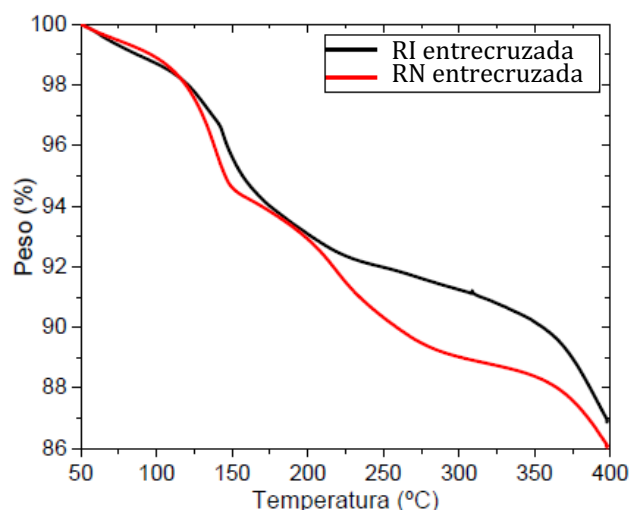


Figura 4.8. Curvas TGA de las resinas entrecruzadas previamente en laboratorio.

En la Figura 4.9 se muestran los resultados obtenidos del ensayo TGA. En el mismo se observa la pérdida de masa en función del tiempo para las muestras de resina RN y RI. En el gráfico, los primeros 5 minutos corresponden al curado in-situ de las resinas a temperatura constante de 200 °C y luego se mantiene una isoterma de 120 °C o 200 °C durante aproximadamente 300 minutos. Durante los primeros 5 minutos del ensayo, ambas resinas presentaron una pérdida de masa considerable debido a la liberación de fenol libre y/o otros volátiles como agua y amoníaco. La pérdida de masa total al cabo de 300 minutos de ensayo fue de 6,5 % y 9 % para RI y RN, respectivamente. Para la isoterma de 120 °C (condición similar a la temperatura de reservorio) se observa que ambas muestras mantienen un peso constante a partir de los 15 minutos de transcurrido el ensayo, evidenciando en ambos casos su estabilidad térmica. Para la isoterma de 200 °C y dentro del intervalo de tiempo entre los 15 y 300 minutos, se observa un leve decaimiento del peso del orden de 1 % y 2 % para las muestras de resina RI y RN, respectivamente. Como se mencionó anteriormente, este efecto se debe a que, al aumentar la temperatura, las reacciones de degradación térmica de las resinas novolaca se ven favorecidas.

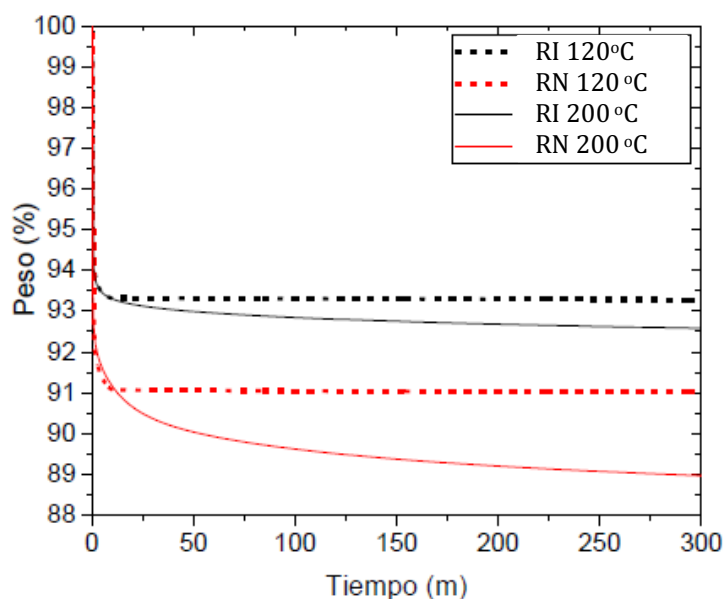


Figura 4.9. Pérdidas de masa en función del tiempo de la resina RI y RN.

Análisis sobre agentes de sostén resinados

En la Figura 4.10 se muestran los TGA realizados sobre los AS resinados. Como se observa en el gráfico, la medición se estabiliza en 100 % de peso alrededor de los 75 °C, a partir de la cual se realiza el análisis de pérdida de masa del *recubrimiento*. En la región entre 75 °C y 200 °C se observa que ambas muestras presentan un comportamiento térmico similar. Las pérdidas de masa respecto al recubrimiento de resina fueron de 0,6 y 0,7 % para las resinas RI y RN, respectivamente.

Teniendo en cuenta que la temperatura de reservorio es de aproximadamente 120 °C, las pérdidas de peso de resina esperables debido al efecto de la temperatura serían despreciables. Entre los 120 °C y 200 °C la diferencia presente entre ambas curvas es menor a 0,02 %. A partir de aproximadamente 200 °C el decaimiento de ambas curvas se vuelve más pronunciado, debido a las reacciones de degradación térmica favorecidas por la alta temperatura. En términos generales el comportamiento térmico del *recubrimiento* realizado con ambas resinas es similar en todo el rango de temperaturas estudiado.

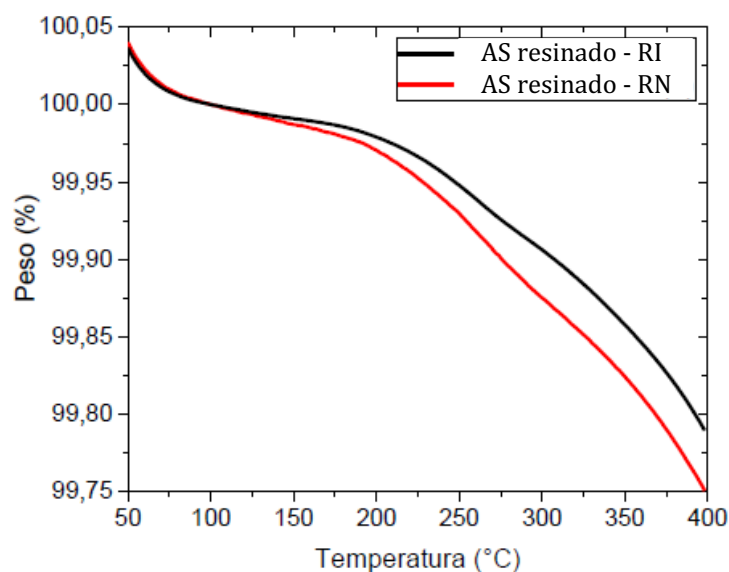


Figura 4.10. Curvas TGA de los agentes de sostén recubiertos con las resinas evaluadas.

4.3.4.3 Punto de ablandamiento

El punto de ablandamiento determinado para estas resinas es de 99,4 °C y 100,7 °C, para RI y RN respectivamente. Esto es aproximadamente 100 °C menos que la temperatura empleada en el proceso de resinado de los agentes de sostén. Al igual que los resultados obtenidos mediante DSC y TGA, este ensayo muestra que ambas resinas presentan propiedades térmicas similares.

4.4. Conclusiones

Se describieron las distintas materias primas que fueron utilizadas para el desarrollo y producción de los agentes de sostén resinados trazables en el marco de esta tesis. Particularmente, se hizo énfasis en las resinas aplicables a este campo. Al evaluar y comparar la resina de origen nacional con una resina importada y ampliamente utilizada en este tipo de productos, se determinó que la resina nacional presenta el mismo comportamiento térmico que su análoga importada. Sin embargo, los AS desarrollados a lo largo de esta tesis fueron producidos con la resina RI, dado que se priorizó el uso de una resina específicamente diseñada y validada para la producción de *proppants*. De esta manera se logra disminuir la incertidumbre al valorar la tecnología desarrollada en un piloto de campo. Sin embargo, quedan sentadas las bases técnicas para producir a futuro un AS de las mismas características, pero utilizando la resina de procedencia nacional.

Capítulo 5: Desarrollo de los agentes de sostén trazables a escalas de laboratorio y planta piloto

En este capítulo se presenta el diseño de los AS desarrollados, los fundamentos de la operación general de resinado y los equipos utilizados en escalas de laboratorio y planta piloto. Se describe también, la metodología de trabajo y los principales parámetros evaluados y ajustados durante el desarrollo de los AS.

Luego se presentarán los resultados de caracterización de los AS obtenidos en cada etapa. El total de *batches* realizados fue de aproximadamente 90 en laboratorio y 40 en planta piloto. Al tratarse de una gran cantidad de datos, además de haber *batches* repetidos por control de proceso, solo se mostrarán los resultados representativos de cada lote.

Es importante destacar que, el avance del trabajo presentado en este capítulo tuvo una alternancia iterativa entre ambas escalas, en el sentido que, al realizar alguna modificación en las materias primas o ante la necesidad de evaluar nuevos parámetros, se alternó el procesamiento entre laboratorio y planta piloto según fue necesario en cada caso.

Finalmente, se presentan estudios de envejecimiento y de fricción, con los que se evaluó la estabilidad química y resistencia a la erosión del recubrimiento de resina y del compuesto trazable impregnado en esta. Además, mediante los resultados de estas pruebas, se complementa el estudio térmico de la resina nacional (RN) efectuado en las secciones 4.3.3 y 4.3.4.

5.1. Diseño de los agentes de sostén y metodología general de resinado

La estructura general de los agentes de sostén trazables, utilizada para su desarrollo, consta de un núcleo sustrato (cerámico o arena natural) recubierto por una capa delgada, de alrededor de 15 μm de espesor, de resina fenólica novolaca. Estos materiales fueron previamente descritos en el capítulo 4. El compuesto trazable se encuentra impregnado en el recubrimiento de resina y disperso de manera uniforme. A su vez, durante el desarrollo de esta tecnología se plantearon dos estructuras posibles del recubrimiento: capa simple y multicapa, los cuales se describen a continuación:

Capa simple: Consiste en generar, sobre el sustrato, una capa única de resina impregnada con el compuesto trazable. De este modo, el trazador será distribuido en todo el espesor de resina, incluso en su superficie.

Multicapa: Consiste en dividir el proceso de resinado en varias etapas, adicionando una fracción del total de materias primas en cada etapa (con excepción del sustrato, que será agregado en su totalidad al comienzo de la operación). De esta manera se pretende obtener un recubrimiento más uniforme que con la estructura de capa simple.

En la Figura 5.1 se detalla la estructura de las dos estrategias mencionadas.

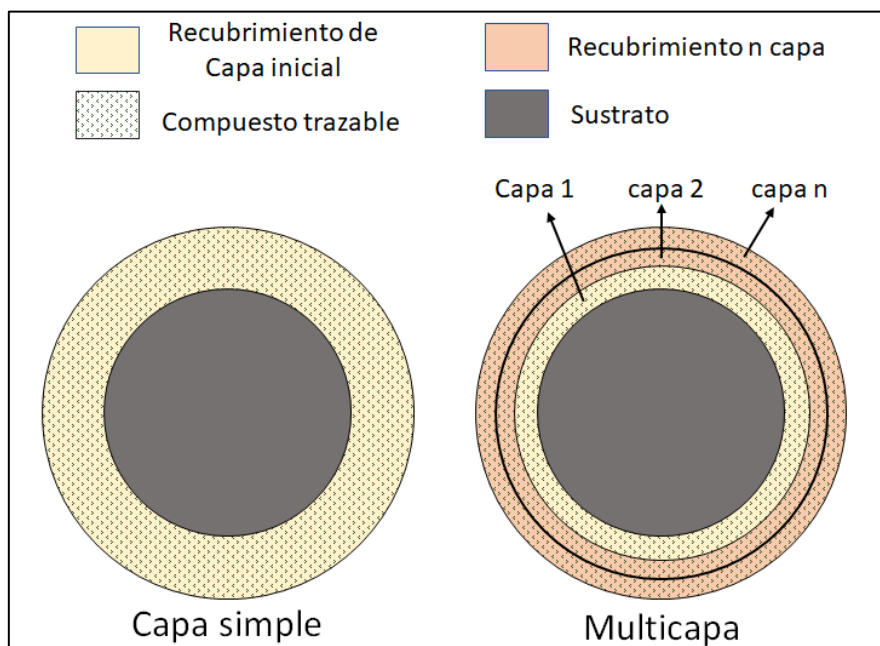


Figura 5.1. Esquema simplificado de las estrategias de resinado en capa simple y multicapa.

La metodología empleada para el resinado de AS presenta una estructura operativa similar, tanto para escala de laboratorio como de planta piloto. El paso inicial es el precalentamiento del sustrato, el cual se lleva a una temperatura levemente superior a la de resinado. De esta manera se compensa el enfriamiento que sufre el sustrato al volcarse en el mezclador. Luego de aproximadamente 2 a 5 segundos (tiempo necesario para terminar de volcar la arena y comenzar a cronometrar), se marca el tiempo ‘cero’ y se comienzan a agregar el resto de los insumos en el siguiente orden: 1) resina (t_0), 2) compuesto trazable (t_1), 3) agente entrecruzante (hexametilentetramina, t_3), 4) agua de enfriamiento (t_4). Al agregar la resina sobre el sustrato caliente, esta se funde y debido al mezclado continuo comienza a efectuarse el recubrimiento. El tiempo que tarde en recubrirse completamente el sustrato y la uniformidad del mismo dependerá de las distintas variables de procesamiento (tiempo de mezcla, velocidad, temperatura de operación, etc.). Al agregar el entrecruzante sobre la mezcla resina – sustrato, la resina comienza a “curar” a causa del entrecruzamiento entre sus cadenas poliméricas y deja de ser fluida. A partir de ese instante la resina quedará en una posición fija en el recubrimiento y, el tiempo que se continúe mezclando será únicamente para disgregar los aglomerados formados y, además, evitar la formación de estos.

Es importante destacar que este es el proceso general y puede presentar ligeras modificaciones de acuerdo a las necesidades del producto, como por ejemplo si se produce un AS con estructura de múltiples capas.

Los parámetros operativos que se modificaron durante el desarrollo de los AS fueron: tiempo de agregado de insumos, tiempo total de mezclado, temperatura de precalentamiento, temperatura del mezclador y la proporción de las materias primas.

Para determinar las masas de cada materia prima a utilizar en un resinado se recurre a la resolución de un sistema de ecuaciones lineales, para el cual previamente se deben especificar parámetros como el LOI teórico (% de resina adicionada), masa del *batch*, y proporción de compuesto trazable. El balance de masas del sistema está dado por la ecuación 5.1.

$$M = m_{res} + m_{hexa} + m_{Gd} + m_{sustr} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

donde m_{res} , m_{hexa} , m_{Gd} y m_{sustr} son la masa de resina, hexamina, compuesto trazable (óxido de gadolinio) y sustrato, respectivamente y M es la masa total del *batch* producido. La fracción de material calcinable (LOI') se puede calcular de manera conservativa a partir de la ecuación 5.2:

$$LOI' = \frac{m_{res} + m_{hexa}}{M} \quad \text{Ecuación 5.2}$$

lo cual da una fracción numérica de calcinables equivalente a $LOI\%/100$. Por otro lado, conociendo la relación R de hexamina/resina a utilizar se tiene:

$$m_{hexa} = R \cdot m_{res} \quad \text{Ecuación 5.3}$$

Por lo tanto, combinando 5.1 y 5.3 se obtiene la ecuación 5.4:

$$\begin{aligned} m_{res} + m_{hexa} &= m_{res} + R \cdot m_{res} \\ &= m_{res}(1 + R) \end{aligned} \quad \text{Ecuación 5.4}$$

Al combinar 5.2 y 5.4 se tiene:

$$m_{res} = \frac{LOI' \cdot M}{(1 + R)} \quad \text{Ecuación 5.5}$$

Luego, definiendo a X_{Gd} como la fracción másica de Gd_2O_3 en el agente de sostén tenemos:

$$m_{Gd} = M \cdot X_{gd} \quad \text{Ecuación 5.6}$$

Y reemplazando las ecuaciones 5.3, 5.5 y 5.6 en 5.1 y despejando M se obtiene:

$$M = \frac{m_{sustr}}{(1 - LOI' - X_{gd})} \quad \text{Ecuación 5.7}$$

Finalmente, de 5.5 y 5.7 se obtiene la ecuación 5.8, y de 5.6 y 5.7 la ecuación 5.9:

$$m_{res} = \frac{LOI' \cdot m_{sustr}}{(1 + R) \cdot (1 - LOI' - X_{gd})} \quad \text{Ecuación 5.8}$$

$$m_{Gd} = \frac{m_{sustr} \cdot R_{gd}}{(1 - LOI' - X_{gd})} \quad \text{Ecuación 5.9}$$

De esta manera se puede calcular m_{res} , m_{Gd} y m_{sustr} a partir de parámetros especificados arbitrariamente (M, LOI, % Gd_2O_3 y R).

Luego de la producción de cada *batch* de AS resinados, estos fueron tamizados para separar los aglomerados o ‘pegotes’ que se forman durante el resinado y generar un producto en especificación, según la malla planificada. En la Figura 5.2 se muestra un esquema del proceso general utilizado durante resinado de agentes de sostén.

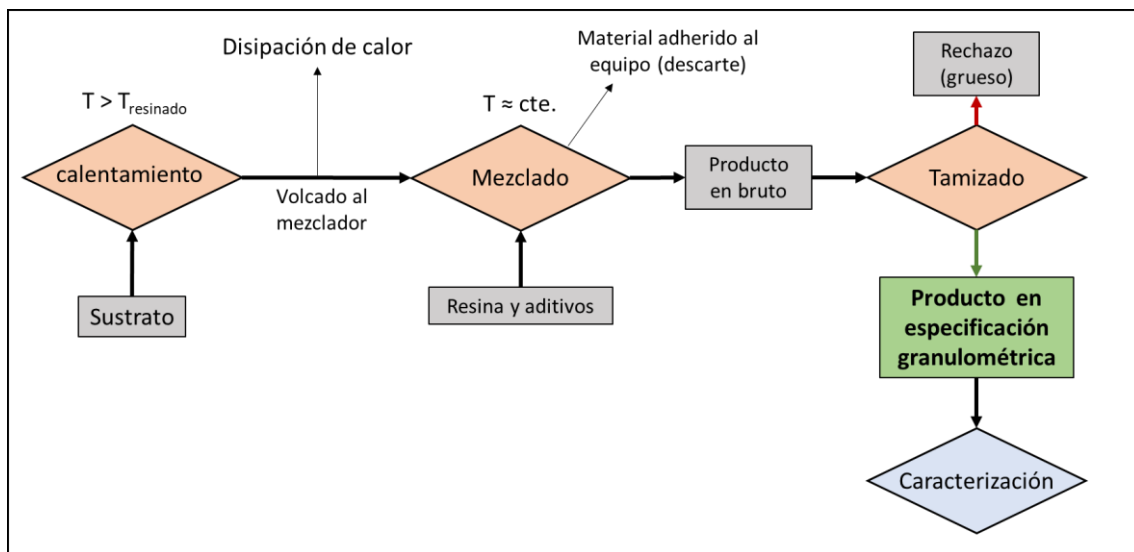


Figura 5.2. Diagrama de flujo generalizado del proceso de resinado de los AS.

Las condiciones de trabajo para el procesamiento de los agentes de sostén resinados se establecieron de acuerdo con la experiencia y conocimiento generado en un proyecto previo (Y-TEC confidencial) de resinado de arenas [68].

5.2. Equipos utilizados para el resinado en laboratorio y planta piloto

5.2.1. Equipo de resinado en laboratorio

El resinado de los agentes de sostén en laboratorio fue realizado con una mezcladora planetaria de tipo Hobart, marca Spar, provista de un *bowl* con volumen efectivo de 5 litros y un accesorio de mezclado tipo espátula (Figura 5.3). El consumo de materias primas necesario para producir cada *batch* en esta escala es de 1 o 2 Kg y la operación es relativamente sencilla en comparación con las otras escalas. Esto hace que el resinado en escala de laboratorio sea adecuado para el ajuste inicial de los parámetros operativos.

El mecanismo de mezclado del equipo consta de dos movimientos combinados: una rotación de la pala alrededor de su eje y una traslación orbital de este último describiendo movimientos circulares en el interior del *bowl*. La relación de rotación es de aproximadamente 2 vueltas de la pala mezcladora por cada vuelta orbital. La velocidad de mezclado es controlada por una llave selectora que permite la operación del equipo a 5 velocidades de mezclado distintas (numeradas de 1 a 5). En las siguientes subsecciones se verá que las velocidades de trabajo elegidas son entre '3' y '5'. Esto corresponde aproximadamente a velocidades de rotación, respecto a su movimiento orbital, de entre 90 y 150 rpm. Sin embargo, las especificaciones y velocidades de rotación varían de un equipo a otro, por lo que, en caso de operar en una mezcladora distinta, las velocidades óptimas de trabajo podrían verse modificadas. Por lo tanto, las velocidades angulares solo se presentan como referencia y se informarán velocidades abstractas presentadas en el equipo (numeradas del 1 al 5).

Respecto a la adición de los insumos para el resinado de AS, el sustrato caliente se vuelca a través de una rampa de chapa mostrada en la Figura 5.3.a y el resto de las materias primas se vuelcan al *bowl* de forma directa.

Finalmente, para mantener un control térmico del resinado, el *bowl* se coloca dentro de una manta calefactora y la temperatura es controlada por medio de una termocupla.

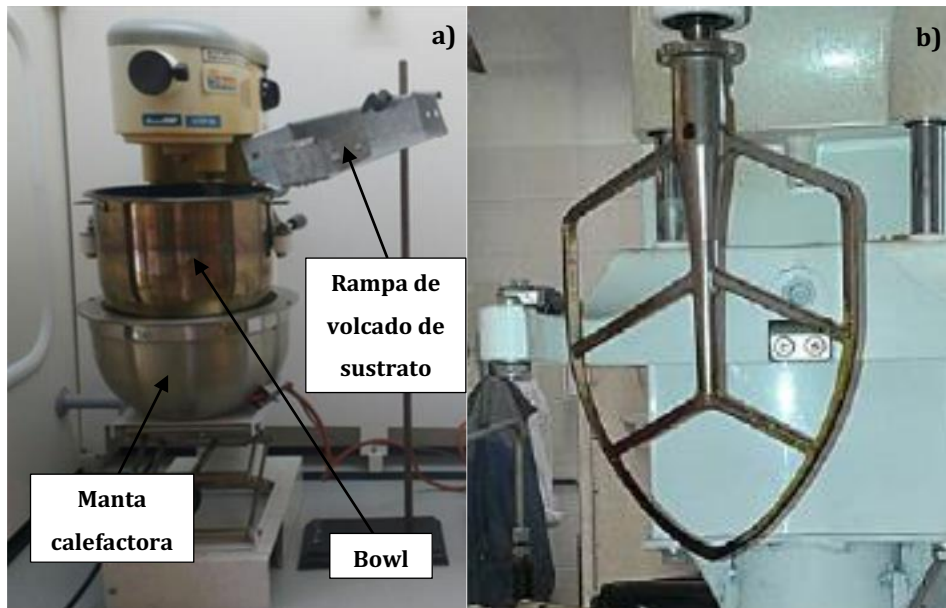


Figura 5.3. a) equipo completo de resinado y, b) pala mezcladora utilizada.

5.2.2. Equipo de resinado en planta piloto

La planta piloto (PP) de resinado instalada en YPF Tecnología tiene una capacidad para resinar entre 9 y 22 kg de arena. En la Figura 5.4 se muestran imágenes de distintas partes del equipo.



Figura 5.4. Imágenes de la planta piloto de resinado y sus partes. Vista general de la planta (izquierda), horno rotativo de precalentamiento (centro) y, mezclador o *batch mixer* (derecha).

El proceso comienza con el calentamiento del sustrato en un horno rotativo eléctrico programable, con capacidad de calentar hasta una temperatura máxima de 350 °C. La inclinación de este se varía mediante un malacate eléctrico según se efectúen procesos de carga y descarga. Alcanzada la temperatura deseada, el sustrato se vuelca, a través de una canaleta, hacia un mezclador de paletas de doble eje

horizontal denominado *batch mixer*. En este dispositivo la arena caliente se mezcla íntegramente con todos los aditivos (resina, agente entrecruzante, compuesto trazable, etc.), efectuando el recubrimiento del agente de sostén. Finalizada la operación de recubrimiento, las arenas resinadas se descargan a un segundo mezclador denominado *Continuous Mixer* cuya función es enfriar la mezcla y disgregar los aglomerados del producto. Finalmente, el producto resinado pasa a una zaranda con tamices de malla específica para obtener un AS de granulometría deseada. En la Figura 5.5 se ilustra un flujograma del proceso de resinado en planta piloto.

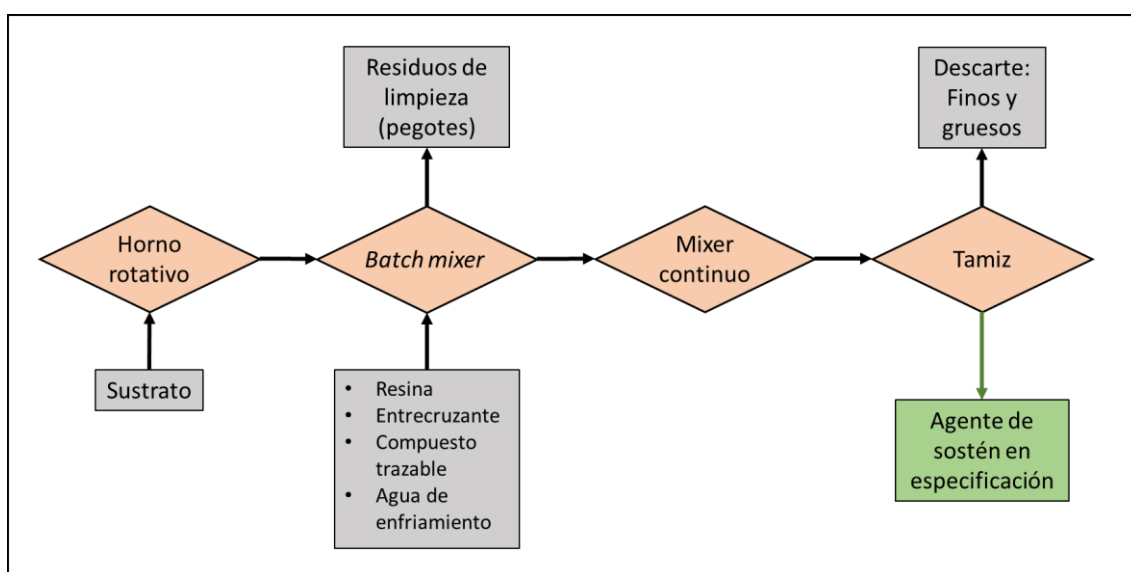


Figura 5.5. Diagrama de flujo del proceso de recubrimiento de agentes de sostén en planta piloto de resinado.

5.3. Escalado de la operación de resinado de agentes de sostén

En el escenario de la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías está siempre presente la problemática de cómo conectar los conocimientos logrados en el laboratorio con otros conocimientos ya establecidos, para poder llegar de esa forma a una escala industrial de producción. En el cambio de escala pueden surgir problemas, tales como aquellos en que la naturaleza misma del problema se ve afectada por el tamaño de la escala de operación [120], [121] .

Entre los problemas del primer tipo se tienen inconvenientes relacionados con los sistemas de enfriamiento, calentamiento y tratamiento de residuales, los cuales se llevan a cabo con relativa facilidad al nivel de laboratorio y, sin embargo, requieren

generalmente de equipos costosos y complejos cuando se realizan en la escala industrial [122]. También son de este tipo de problemas los relacionados con la necesidad de utilizar diferentes materiales al paso a una escala mayor, como ocurre al emplear reactivos químicos comerciales en las escalas piloto e industrial en lugar de los de grado analítico en los trabajos de laboratorio y la utilización de recipientes metálicos en lugar de los de vidrio que se usan en el laboratorio. Todos esos cambios, pueden introducir problemas de contaminación en los productos sintetizados. Los problemas del segundo tipo surgen cuando los distintos parámetros del proceso se ven afectados de manera diferente por el tamaño de la unidad. Un ejemplo sencillo es el efecto que el cambio de escala sobre el área superficial específica de un recipiente (relación superficie/volumen). Considerando recipientes de proporciones geométricamente similares, estos tienen un volumen que es proporcional al cubo del diámetro del recipiente, mientras que la superficie de la pared es proporcional al cuadrado del diámetro del recipiente. De esa forma, el área superficial específica de los recipientes, que afecta, entre otros procesos, a la transferencia de calor entre el interior y exterior del recipiente, es proporcional al inverso del diámetro del recipiente y, por lo tanto, disminuye con el aumento de volumen [121]. Por este motivo, para llevar adelante la producción a gran escala de un producto, resulta imprescindible, en la mayoría de los casos, contar con datos de las reacciones, síntesis o procesos involucrados, obtenidos a varios niveles, generalmente a nivel de laboratorio, banco y planta piloto.

En el caso de este trabajo, en las distintas etapas de escalado se dispuso de equipamientos adecuados para los procesos de producción involucrados. Sin embargo, fue necesario contemplar y ajustar distintos parámetros operativos con el fin de optimizar el proceso productivo y la performance del producto final.

La producción de los agentes de sostén trazables se puede dividir en dos etapas principales: una etapa de transferencia de calor en la cual se precalienta el sustrato y una segunda etapa en la cual, este último, se recubre de resina y se impregna el compuesto trazable, a temperatura constante. Para precalentar el sustrato solo es necesario encontrar un equipo de calentamiento adecuado a cada nivel de escalado. Sin embargo, el margen de temperatura para efectuar el resinado es acotado entre una temperatura mínima para que la resina sea lo suficientemente fluida y un máximo para que la resina no se descomponga térmicamente. Este margen es

significativamente estrecho, haciendo que la temperatura de resinado sea similar todas las escalas. Además, durante la etapa de resinado la principal condición operativa es mantener la temperatura del proceso constante y solo se contempla la disipación de calor en caso de ser necesario. Esto último tiene la ventaja de no presentar grandes problemas de transferencia térmica debido al cambio de volumen en el escalado de procesos.

En estos términos, el principal efecto que se debe considerar es la pérdida de calor que puede ocurrir en el equipo mezclador. La solución a este problema es relativamente sencilla. En las escalas de laboratorio y planta piloto, los equipos de mezclado tienen acoplados dispositivos de calentamiento para compensar la disipación de calor que ocurre durante el proceso y así mantener la temperatura constante.

Por otro lado, al tratarse de un sistema heterogéneo, es necesario una operación de mezcla adecuada para integrar eficazmente las materias primas y generar un recubrimiento del sustrato que sea uniforme. El parámetro que juega un rol clave en esta operación, además de temperatura y tiempo, es la velocidad a la que opera el equipo mezclador. Todos estos parámetros influyen en mayor o menor medida sobre la cinética y la eficiencia de la operación [123]–[126].

5.4. Metodología

Al ser los agentes de sostén un producto que se utiliza en cantidades del orden de decenas a cientos de toneladas por pozo, su producción industrial requiere de equipos con volúmenes operativos significativos. Para minimizar costos y tiempos se procedió a un escalado sucesivo de los AS resinados trazables, entre los equipos de laboratorio y planta piloto disponibles en Y-TEC, con el correspondiente ajuste de parámetros si fuera necesario.

Por otro lado, se estudió la operación a partir de distintos sustratos y resinas por las siguientes razones: 1) para evaluar todos los insumos disponibles, 2) para generar la información necesaria que permita, a futuro, producir AS resinados trazables de distintas características (por ejemplo, distintas granulometrías y sustratos) según las necesidades del pozo a trazar, 3) evaluar tanto productos nacionales como importados, 4) disponer de varias fuentes de insumos y 5) conocer de forma efectiva

los principales parámetros que se deben modificar en caso de cambiar de sustrato, resina, etc.

5.5. Procesamiento y caracterización de los agentes de sostén trazables en laboratorio

5.5.1. Arena natural resinada malla 30/50 con adición de Gd_2O_3

La primera etapa del trabajo en laboratorio consistió en desarrollar un agente de sostén (AS) adicionado con Gd_2O_3 con la concentración mínima efectiva determinada por simulaciones computacionales.

Se realizaron recubrimientos de arenas naturales (AN) malla #30/50 con resina comercial novolaca denominada RI, entrecruzada con hexamina. Como compuesto trazable se utilizó óxido de gadolinio industrial. Estas materias primas fueron descriptas en el capítulo 4.

Se plantearon dos procesamientos iniciales posibles para la obtención de los AS trazables:

- El procesamiento 1 consistió en la incorporación de óxido de gadolinio de forma directa junto con la resina.
- El procesamiento 2 consistió en dos etapas: Incorporar Gd_2O_3 a una resina previamente fundida a 160 °C, mezclarlo íntegramente y dejar enfriar el sistema. Posteriormente trozar la resina endurecida y utilizarla siguiendo el procesamiento 1. El objeto de este procedimiento fue evaluar la eficiencia en la incorporación y la dispersión del compuesto trazable en el recubrimiento.

Durante resinados con adición de gadolinio efectuados en esta tesis, la concentración del Gd_2O_3 en el AS fue variada entre 0 y 2% en peso del AS. Por este motivo, de este momento en adelante, se adoptará la nomenclatura " $0 \% < Gd_{min} < Gd_{med} < Gd_{max} < 2\%$ " para identificar las distintas concentraciones del óxido en los AS.

Utilizando estos dos procesamientos se estudió el efecto del tamaño del *batch* (de 1 y 2 kg de arena) en el proceso y rendimiento de la producción de arenas resinadas. En estos procesos se fijó un valor de LOI teórico de 4 %, y se variaron las concentraciones de óxido de gadolinio en el AS entre Gd_{min} y Gd_{med} .

Por otro lado, para evaluar la influencia del LOI en el comportamiento del AS trazable se realizaron resinados variando este parámetro y manteniendo fija la concentración de óxido de gadolinio adicionada (Gd_{med}) al procesamiento. Los *batches* se prepararon utilizando el procesamiento 1 con 1 kg de arena natural por proceso. Los valores de LOI teórico (proporción de resina añadida durante la operación) fueron variados entre 3 % y 4 %.

Finalmente, manteniendo fijo el valor del LOI teórico en 4,1 % (elegido en base a conocimientos previos generados por el grupo de trabajo) se estudió el efecto de la adición del óxido de gadolinio, entre Gd_{min} y Gd_{max} , en la performance del AS desarrollado.

Se realizaron un total de 19 resinados en escala de laboratorio. Los primeros 5 solo se realizaron para generar la práctica operativa necesaria y poner a punto el proceso de resinado. En la Tabla 5.1 se muestran las variables de procesamiento evaluadas.

Tabla 5.1. Datos de composición de las muestras generadas durante el resinado de arenas en laboratorio.

Muestra	procesamiento	Masa del <i>batch</i> (kg)	LOI teórico (%)	Adición teórica de Gd_2O_3 (% en peso)
LAB.2.06	1	1	4,1	Gd_{min}
LAB.2.07	2	1	4,1	Gd_{min}
LAB.2.08	1	1	4,1	Gd_{min}
LAB.2.09	2	1	4,1	Gd_{min}
LAB.2.10	1	1	4,1	Gd_{min}
LAB.2.11	1	1	4,1	Gd_{med}
LAB.2.12	1	2	4,1	Gd_{min}
LAB.2.13	1	2	4,1	Gd_{med}
LAB.2.14	1	1	4,1	Gd_{med}
LAB.2.15	1	1	4,1	Gd_{max}
LAB.2.16	1	1	3,0	Gd_{med}
LAB.2.17	1	1	3,5	Gd_{med}
LAB.2.18	1	1	4,1	Gd_{min}
LAB.2.19	1	1	4,1	Gd_{min}

Todos los productos obtenidos fueron tamizados para separar los aglomerados que se forman durante el resinado y obtener un producto en especificación.

Las muestras fueron caracterizadas bajo norma API19C (LOI, densidad *bulk*, *crush test*, solubilidad y turbidez) y, además, se evaluó el recubrimiento de resina y la incorporación del compuesto trazable mediante SEM e ICP. Todas estas técnicas de caracterización fueron mencionadas en el capítulo 3. Luego de caracterizar la

totalidad de muestras se seleccionaron aquellas que presentaron una mejor performance y se les efectuaron ensayos de conductividad bajo norma ISO 13503-5. Por otro lado, vale aclarar que, con el objetivo de evaluar la homogeneidad del mezclado, se efectuaron pruebas experimentales en las cuales, luego de un resinado, se tomaron muestras de distintas regiones del *bowl* para analizar la concentración de Gd_2O_3 . Mediante estas medidas se determinó que la concentración del óxido luego del resinado se mantiene uniforme en todas las regiones del *bowl*. Por lo tanto, la toma de muestra no afecta de forma significativa los resultados de las caracterizaciones.

5.5.2. Agentes de sostén cerámicos resinados malla 30/50 con adición de Gd_2O_3

Para efectuar los resinados se utilizó un sustrato cerámico malla #30/50 denominado ASC1, resina comercial RI entrecruzada con hexamina y, como compuesto trazable, Gd_2O_3 industrial. Estos insumos fueron descriptos en el capítulo 4.

Se efectuó el resinado del sustrato y la incorporación de Gd_2O_3 generando cuatro lotes (*batch*) de aproximadamente 1kg. Los parámetros de procesamiento evaluados fueron: la proporción de resina en el AS (LOI) y la proporción del compuesto trazable (Gd_2O_3). Las condiciones de trabajo para el procesamiento de los agentes de sostén cerámicos resinados se establecieron de acuerdo con la experiencia y conocimiento generado en base al resinado de arenas naturales.

que en la Tabla 5.2 se muestran las especificaciones definidas para cada lote de producto.

Tabla 5.2. Especificación en la composición de las muestras de arenas resinadas trazables generadas en laboratorio. (* ver sección 5.5.1).

Muestra	Masa del <i>batch</i> (kg)	Adición teórica de Gd_2O_3 (% p/p) (*)	LOI teórico (%)
LAB.C.1	1	Gd_{med}	2
LAB.C.2	1	Gd_{med}	2,5
LAB.C.3	1	Gd_{med}	3
LAB.C.4	1	Gd_{max}	3

Los productos obtenidos fueron tamizados para separar los aglomerados que se forman durante el resinado y obtener un producto en especificación, de malla

30/50. Finalmente, las muestras fueron caracterizadas bajo norma API19C (LOI, densidad *bulk*, *crush test*, solubilidad y turbidez) y, además, se evaluó el recubrimiento de resina y la incorporación del compuesto trazable mediante SEM e ICP. Todas estas técnicas de caracterización fueron mencionadas en el capítulo 3.

5.5.3. Arena natural resinada malla 30/70 con adición de Gd_2O_3

Las condiciones de trabajo para el procesamiento de las arenas resinadas de malla #30/50, establecidas en 5.5.1, se tomaron como punto de partida para el resinado de la arena malla 30/70. En todos los casos se trabajó con *batch* de 2 kg de arena natural y se utilizaron resina novolaca RI y óxido de gadolinio industrial, descritos en el capítulo 4. Debido a diversos aspectos técnicos, económicos y de logística, a partir de este momento la resina RI2 dejó de utilizarse, quedando como único candidato para el desarrollo de los AS la resina RI. Esta elección se dio solo durante la etapa de resinado de arenas malla 30/70, que fue la última instancia del desarrollo de AS trazables a escala de laboratorio y planta piloto.

Se realizaron en total 28 ensayos de resinado, con y sin adición del compuesto trazable (adicionado en concentraciones entre Gd_{min} y Gd_{max} , descritos en la sección 5.5.1), variando la proporción de resina y los parámetros operativos. Los cambios para la optimización del procesamiento se vieron vinculados exclusivamente a la velocidad de mezclado. En cuanto a las materias primas, el principal parámetro evaluado fue el LOI teórico ya que, en granulometrías más finas, la superficie de AS que se debe recubrir es mayor.

Finalmente, las muestras fueron caracterizadas bajo norma API19C (LOI, densidad *bulk*, *crush test*, solubilidad y turbidez) y, además, se evaluó el recubrimiento de resina y la incorporación del compuesto trazable mediante SEM e ICP. Todas estas técnicas de caracterización fueron mencionadas en el capítulo 3.

5.6. Procesamiento y caracterización de los agentes de sostén trazables en Planta Piloto

5.6.1. Arena natural malla 30/50 resinada con adición de Gd_2O_3 y Sm_2O_3

En base a los resultados obtenidos previamente en el laboratorio (sección 5.5.1), se procedió al escalado en la Planta Piloto (PP). Los sustratos utilizados en esta etapa fueron AN1, AN2 y AN3, todas de malla # 30/50. Para el recubrimiento se emplearon

las resinas comerciales novolaca (RI y RI2), y hexamina como agente entrecruzante. Como compuestos trazables se utilizaron óxido de gadolinio y óxido de samario industrial. Todas estas materias primas fueron descritas en el capítulo 4. La estructura elegida para el recubrimiento de estos AS fue de multicapa.

En los distintos resinados con adición de samario efectuados en esta tesis, la concentración del Sm_2O_3 en el AS fue variada entre 0 y 7% en peso del AS. Por este motivo, de este momento en adelante, se adoptará la nomenclatura " $0 \% < \text{Sm}_{\min} < \text{Sm}_{\text{med}} < \text{Sm}_{\max} < 7\%$ " para identificar las distintas concentraciones del óxido en los AS.

En esta etapa se produjeron y evaluaron agentes de sostén (AS) con adición de óxido de gadolinio (Gd_2O_3), y óxido de samario (Sm_2O_3). La concentración de Gd_2O_3 adicionada se varió en el intervalo $\text{Gd}_{\min}$ - $\text{Gd}_{\max}$ (ver sección 5.5.1), mientras que la de Sm_2O_3 se varió entre $\text{Sm}_{\min}$ y Sm_{med} . Es importante destacar que, luego de estudiar y entender el mecanismo de adición de compuesto trazable en escala de laboratorio (mediante pruebas con Gd_2O_3), se decidió evaluar la adición de Sm_2O_3 en esta prueba de escalado en planta piloto.

Las condiciones de trabajo para el procesamiento de las arenas resinadas se establecieron de acuerdo con la experiencia y del conocimiento adquirido a escala de laboratorio.

Los productos obtenidos fueron tamizados para separar los aglomerados que se forman durante el resinado y obtener un producto en especificación, de malla 30/50.

Finalmente, las muestras fueron caracterizadas bajo norma API19C (LOI, densidad *bulk*, *crush test*, solubilidad y turbidez) y, además, se evaluó el recubrimiento de resina y la incorporación del compuesto trazable mediante SEM e ICP. Todas estas técnicas de caracterización fueron mencionadas en el capítulo 3.

5.6.2. Agentes de sostén cerámicos malla 30/50 resinados con adición de Gd_2O_3

La producción de AS cerámicos trazables en planta piloto de esta etapa se vio dificultada debido a la pandemia COVID19. Por este motivo, no fue posible realizar el número de resinados planificado para generar una variedad óptima de muestras. No obstante, se generó y evaluó un *batch* de AS utilizando los parámetros estándar

de procesamiento para poder comparar los resultados de su caracterización con los resultados obtenidos de otras etapas. Se utilizó el sustrato cerámico denominado ASC1, resina novolaca RI, hexamina como agente entrecruzante y óxido de gadolinio como compuesto trazable. Estos insumos fueron descriptos en el capítulo 4. El LOI teórico definido para esta muestra fue de 2,0 % y la concentración del compuesto trazable utilizada fue Gd_{med} (ver sección 5.5.1)

Finalmente, las muestras fueron caracterizadas bajo norma API19C (LOI, densidad *bulk*, *crush test*, solubilidad y turbidez) y, además, se evaluó el recubrimiento de resina y la incorporación del compuesto trazable mediante SEM e ICP. Todas estas técnicas de caracterización fueron mencionadas en el capítulo 3.

5.6.3. Arena natural malla 30/70 resinada con adición de Gd_2O_3

Las materias primas utilizadas en esta etapa fueron arena natural malla #30/70 (AN5), resina RI y Gd_2O_3 industrial. Estos insumos fueron descriptos en el capítulo 4. La proporción de resina adicionada (LOI) fue de 3,0 y 3,5 % (p/p) en el AS, mientras que la adición de Gd_2O_3 fue variada entre 0 y Gd_{med} .

Se realizaron en total de 6 resinados en planta piloto, en *batch* de 15.5 kg utilizando parámetros de procesamiento estándar evaluados en instancias anteriores (secciones 5.6.1 y 5.6.2). El resinado se realizó adoptando una estructura en multicapas de resina, distribuyendo el compuesto trazable uniformemente entre todas las capas.

Finalmente, las muestras fueron caracterizadas bajo norma API19C (LOI, densidad *bulk*, *crush test*, solubilidad y turbidez) y, además, se evaluó el recubrimiento de resina y la incorporación del compuesto trazable mediante SEM e ICP. Todas estas técnicas de caracterización fueron mencionadas en el capítulo 3.

5.7. Evaluación de la performance del recubrimiento mediante pruebas de envejecimiento y de fricción

Como fue mencionado en el capítulo 3, los AS desarrollados en el marco de esta tesis presentan nuevas características tecnológicas que no son contempladas en los ensayos recomendados por la norma API19C. Por lo tanto, en el laboratorio se diseñaron las pruebas de envejecimiento y de fricción descriptas en la sección 3.3.

Mediante las pruebas de envejecimiento se evaluaron cinco muestras desarrolladas en el marco de esta tesis más una muestra comercial de referencia (PRC). La muestra A1 y la muestra comercial (PRC) no contienen compuesto trazable en su composición, por lo que en estos casos solo se evaluará y comparará la estabilidad del recubrimiento.

En la Tabla 5.3 se presentarán las muestras evaluadas mediante ambos ensayos de envejecimiento. Por otro lado, en la Tabla 5.4 se presentan las condiciones bajo las cuales se evaluarán las distintas muestras. En todos los casos la presión de ensayo fue de 50 psi y la temperatura de 120°C

Tabla 5.3. Descripción de las muestras evaluadas en las pruebas de envejecimiento.

Muestra	sustrato	Resina	Compuesto trazable	Escala de producción
A1	AN 30/50	RI	No	Planta piloto
A2	AN 30/50	RI	Gd ₂ O ₃	Planta piloto
B1	AN 30/70	RI	Gd ₂ O ₃	Planta industrial
C1	AN 30/70	RI	Gd ₂ O ₃	Planta piloto
C2	AN 30/70	RN	Gd ₂ O ₃	Planta piloto
PRC	Muestra comercial	-	No	-

Tabla 5.4. Descripción de las distintas condiciones de envejecimiento estudiadas.

Muestra	Fluido	pH	Temperatura (°C)	Presión (PSI)	tiempo (días)	Condición de ataque químico	Descripción
H ₂ O	Agua corriente	6	120	50	7	Leve	No se esperan cambios en las propiedades del AS.
FB	Agua de <i>flowback</i>	5	120	50	7	Moderada	Entorno químico similar al de pozo
FB30	Agua de <i>flowback</i>	5	120	50	30	Moderada	Estudio de la evolución del AS a largo plazo
HCl	Solución de HCl	3	120	50	7	Fuerte	Condición de control en medio ácido
NaOH	Solución de NaOH	10	120	50	7	Leve	Condición de control en medio alcalino
PH1	Buffer	1	120	50	7	Muy fuerte	Estudio de la evolución del AS en condiciones químicas severas.
FBPH5	Agua de <i>flowback</i> + buffer	5	120	50	7	moderada	Condición química similar al pozo

El *flowback* es un proceso de limpieza post-fractura que se aplica en los pozos para mejorar su rendimiento productivo. El fluido de retorno de este proceso es la

denominada agua de *flowback*. Esta viene mezclada con hidrocarburos y restos de agentes de sostén que no lograron fijarse en las fracturas. El agua de *flowback* que se utilizó en los ensayos fue provista por YPF, y su composición química se muestra en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Composición química de agua de *flowback* utilizada.

Parámetros	Método	Unidad	Concentración
Hidrocarburos Totales	EPA 418.1	mg/L	1,5
Alcalinidad de Bicarbonato	SM 2320 B (#)	mg/L	55,4
Calcio	ISO 14911: 1998	mg/L	15610
Magnesio	ISO 14911: 1998	mg/L	1150
Cloruro	SM 4110 B (#)	mg/L	58860
Sulfato	SM 4110 B (#)	mg/L	400
Sodio	ISO 14911: 1998	mg/L	16645
Sólidos Totales a 103°C-105°C	SM 2540 B (#)	mg/L	101040
Sólidos Volátiles a 550 °C	SM 2540 E (#)	mg/L	8890
Sólidos Disueltos Totales 180 °C	SM 2540 C (#)	mg/L	100050
Bario	EPA 3015 A/6020 B	mg/L	11,6
Hierro	EPA 3015 A/6020 B	mg/L	55,3
Potasio	ISO 14911: 1998	mg/L	498
Boro	EPA 3015 A/6020 B	mg/L	19,9
Dureza Total	SM 2340 C (#)	mg/L	43700

Para las pruebas de fricción se evaluó una muestra generada en la planta industrial, en etapa T1 (la cual será descrita en la sección 6.3). Todos los ensayos de fricción se efectuaron en el mismo medio líquido, a la misma temperatura y bajo la misma velocidad de agitación. Los tiempos de agitación evaluados para cada alícuota, así como los demás parámetros seteados, se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Parámetros de procesamiento de las pruebas de fricción.

Muestra	Descripción	Tiempo de agitación (minutos)	Velocidad de rotación (RPM)	Medio	temperatura
B2	Producida en planta industrial. Arena natural 30/70 recubierta de RI	20	270	Agua	Ambiente (25°C)
		60			
		120			
		240			
		400			
		600			
		800			
		1200			
		1440			
		1500			

5.8. Resultados de caracterización de los agentes de sostén trazables producidos en laboratorio

5.8.1. Arena natural resinada malla 30/50 con adición de Gd_2O_3

En la Figura 5.6 se presenta una vista general de una arena natural antes y después de ser resinada. Las imágenes fueron tomadas con lupa sobre una muestra de la arena natural AN1 (malla #30/50) y de la misma arena recubierta con la resina novolaca RI. Se observa que, luego de ser resinada, no cambia la morfología de la arena, pero si cambia su coloración debido al recubrimiento.

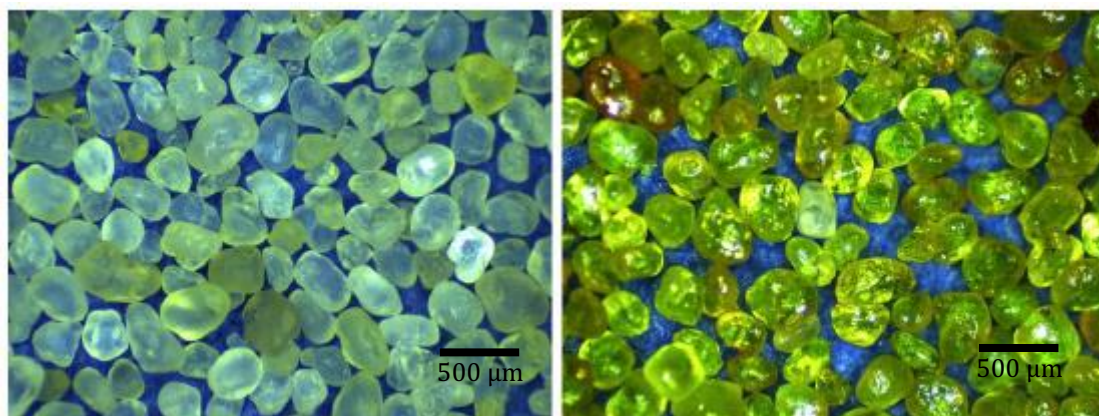


Figura 5.6. Arena blanca natural (AN1) de malla 30/50 (izquierda) utilizada para producir la arena resinada en laboratorio (derecha).

5.8.1.1 Efecto de la adición de Gd_2O_3 al agente de sostén

En la Tabla 5.7 se muestran los resultados obtenidos para las muestras LAB.2.06 a LAB.2.08 donde se estudiaron dos procedimientos respecto a la forma de agregar el óxido de gadolinio.

Tabla 5.7. Parámetros de procesamiento y resultados de caracterización de los AS resinados en laboratorio. P: procesamiento; R: rendimiento. (* ver sección 5.5.1).

Muestra	P	Batch (kg)	LOI teórico (%)	Gd_2O_3 adicionado (% p/p) (*)	R (%)	Densidad <i>bulk</i> (g/cm ³)	LOI medido (%)	Eficiencia en la incorporación de resina (%)	Crush a 10 kpsi (% finos)
LAB.2.06	1	1	4,1	Gd_{min}	47	$1,43 \pm 0,01$	$3,4 \pm 0,1$	83	$3,4 \pm 0,2$
LAB.2.08	1	1	4,1	Gd_{min}	41	$1,45 \pm 0,01$	$3,0 \pm 0,1$	75	$3,0 \pm 0,2$
LAB.2.07	2	1	4,1	Gd_{min}	42	$1,47 \pm 0,01$	$2,9 \pm 0,1$	73	$3,3 \pm 0,2$
LAB.2.09	2	1	4,1	Gd_{min}	40	$1,49 \pm 0,01$	$3,0 \pm 0,1$	75	$2,7 \pm 0,2$

Fue posible incorporar exitosamente el gadolinio al recubrimiento de resina mediante los procesamientos 1 y 2 en *batch* de 1 kg. Se observó que ambos procesamientos no influyen en el rendimiento del proceso, en la eficiencia de incorporación del compuesto y en los resultados de caracterización bajo norma (densidad *bulk*, LOI y crush). La muestra LAB.2.06 presenta un rendimiento y LOI medido moderadamente superior entre las cuatro muestras.

Como consecuencia de esta primera evaluación se decidió trabajar, de aquí en más, adicionando el compuesto trazable según el procesamiento 1 (adición directa del óxido de gadolinio durante el procesamiento de resinado), ya que esta metodología es la más sencilla y rápida desde el punto de vista operativo.

5.8.1.2 Efecto de la masa del *batch* sobre el rendimiento del proceso

En el gráfico de la Figura 5.7 se muestra el rendimiento del proceso de resinado para los AS producidos en *batches* de 1 y 2 kg. En la misma se observa que, a excepción de la muestra LAB.2.06 (con valores relativamente anómalos), el rendimiento es mayor en *batches* de 2 kg (45 %) que en los *batches* de 1 kg (41 %). Se espera que esta tendencia se mantenga al pasar a mayores escalas (planta piloto o planta industrial). Sin embargo, a pesar de generar más descartes, se optó por continuar trabajando con *batch* de 1 kg para reducir el consumo de compuesto trazable en cada resinado.

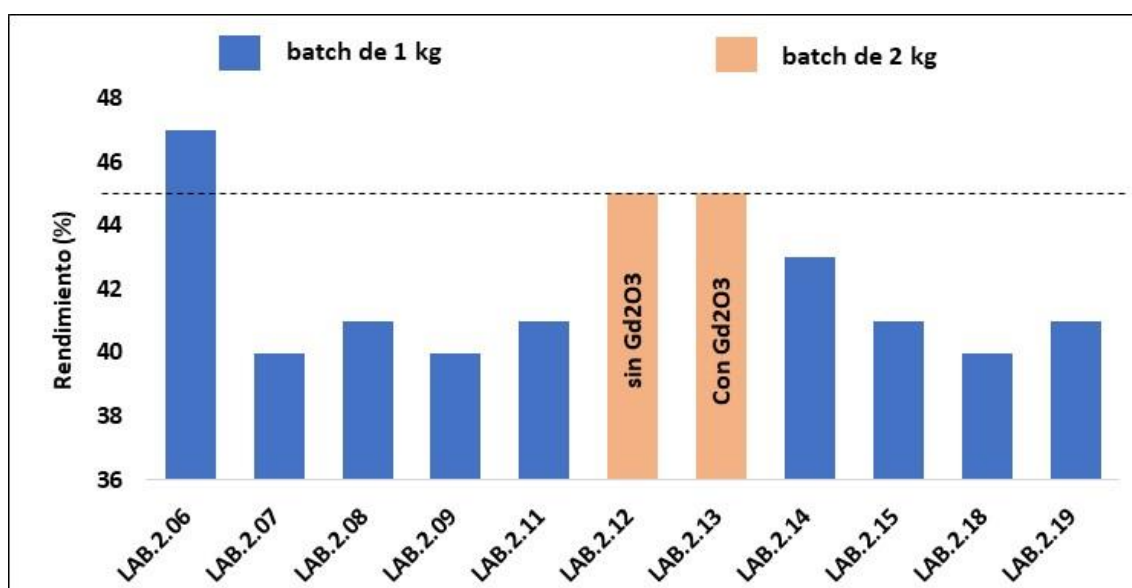


Figura 5.7. Rendimiento de la operación del resinado de arenas naturales malla 30/50 en laboratorio.

5.8.1.3 Pérdidas por calcinación (LOI) y eficiencia en la adición de resina al recubrimiento

Los valores de LOI fueron determinados tanto para el material en especificación como para el descarte. Los resultados (Figura 5.8) muestran que el LOI medido experimentalmente es siempre menor que el LOI teórico (proporción de resina adicionada durante el resinado). Por otro lado, el LOI medido experimentalmente sobre el descarte (material fuera de especificación, pegotes, etc.) es mayor que el LOI teórico.

El promedio de pérdida de resina es del 25 % en *batch* de 1 kg, mientras que dicho valor desciende a un 17 % en procesamientos de 2 kg. Se espera la misma tendencia al resinar en escala piloto. Como se mencionó en la sección 5.3, la superficie específica (relación entre superficie del recipiente y volumen procesado) disminuye al aumentar el volumen procesado. Por lo tanto, a mayor volumen se tendrá una menor superficie relativa para que se adhiera la resina.

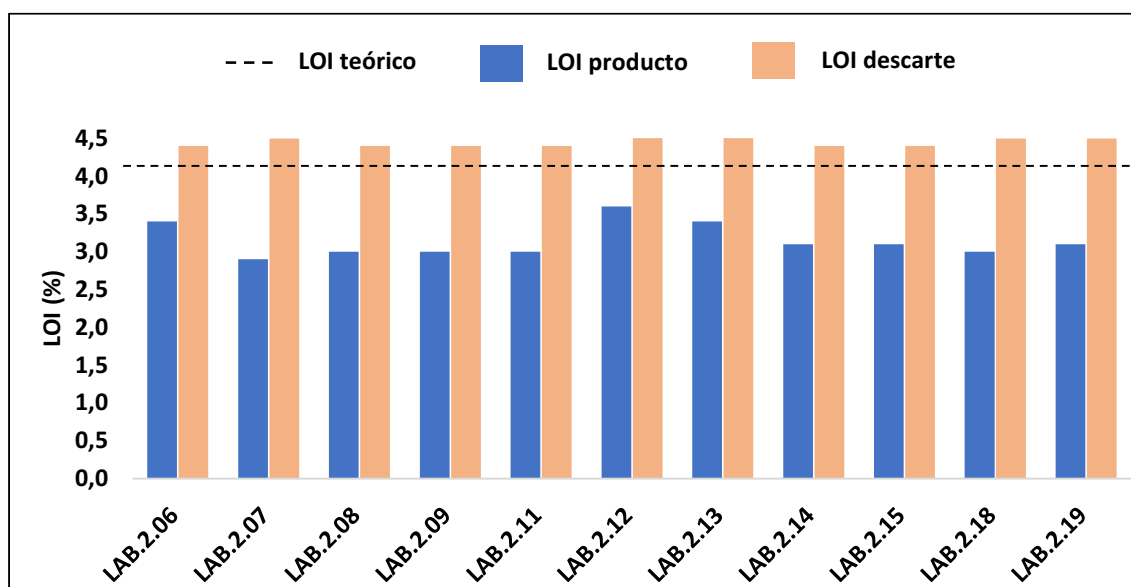


Figura 5.8. Resultados de caracterización de LOI en el producto en especificación y en el descarte para las distintas muestras de AS resinado malla 30/50.

5.8.1.4 Efectos de la variación del LOI en las propiedades del agente de sostén

En las Tablas 5.8 y 5.9 se presentan los resultados de caracterización de las muestras en las cuales se varió el LOI, manteniendo el resto de los parámetros constantes. En estas se observa que la proporción de resina agregada tiene influencia en el

rendimiento del proceso y la resistencia a la rotura (*crush test*), mientras que la densidad *bulk* se mantiene aproximadamente constante. Se puede observar que, al disminuir el LOI teórico, el rendimiento del proceso aumenta y la pérdida de resina disminuye. En las Figuras 5.9 y 5.10 se muestran las gráficas de estos resultados.

Tabla 5.8. Resultados de caracterización de muestras resinadas con distintos valores de LOI teórico.

Muestra	LOI teórico (%)	Rendimiento (%)	LOI experimental (%)	Eficiencia LOI (%)
LAB.2.16	3,0	55	$2,5 \pm 0,1$	85
LAB.2.17	3,5	45	$2,8 \pm 0,1$	81
LAB.2.11	4,1	41	$3,0 \pm 0,1$	74

Tabla 5.9. Resultados de caracterización de muestras resinadas con distintos valores de LOI teórico.

Muestra	LOI descarte (%)	Densidad <i>bulk</i> (g/cm ³)	<i>Crush</i> a 10 kpsi (% finos)
LAB.2.16	$3,1 \pm 0,1$	$1,46 \pm 0,01$	$5,1 \pm 0,2$
LAB.2.17	$3,9 \pm 0,1$	$1,46 \pm 0,01$	$4,1 \pm 0,2$
LAB.2.11	$4,4 \pm 0,1$	$1,43 \pm 0,01$	$3,5 \pm 0,2$

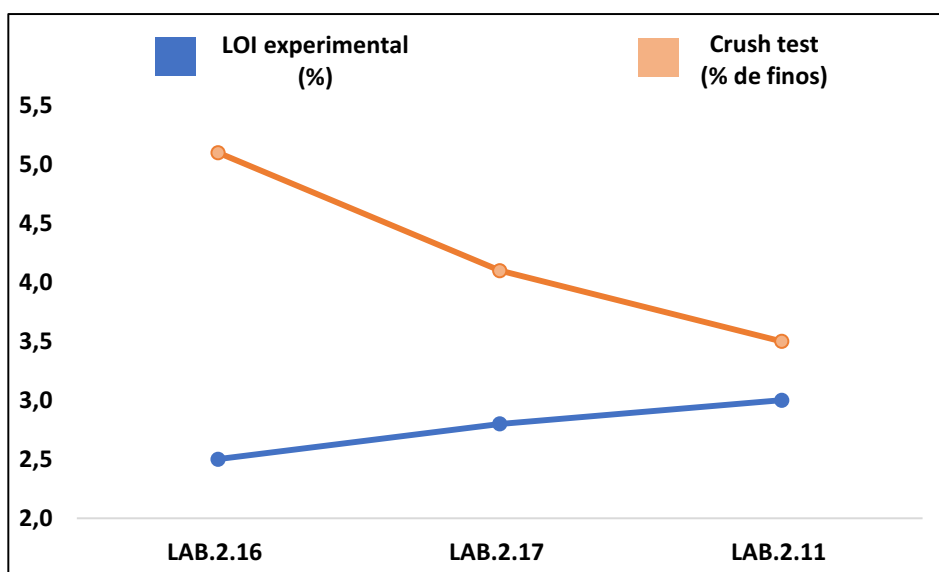


Figura 5.9. Resultados de LOI experimental y de *Crush test* de los AS resinados en laboratorio malla 30/50.

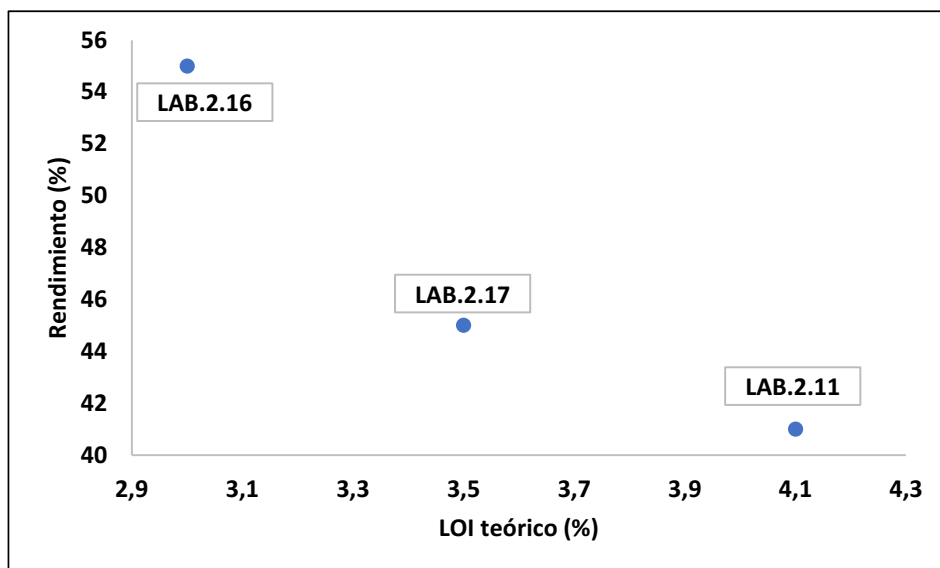


Figura 5.10. Rendimiento de la operación de resinado en laboratorio en función del LOI teórico para las muestras de AS resinado 30/50.

5.8.1.5 Densidad *bulk*

Los resultados de las medidas de densidad *bulk* se muestran en la Figura 5.11. Se observa que en todos los casos las arenas resinadas presentan una densidad menor (valor promedio = 1,44 g/cm³) que la arena natural de partida (1,53 g/cm³). Por otro lado, las arenas resinadas, sin adición de gadolinio, presentan un valor más cercano al de la densidad de la arena natural. Este efecto podría ser causado solamente en escala de laboratorio debido a las ineficiencias del proceso. Sin embargo, debe considerarse durante los resinados en escala de planta piloto.

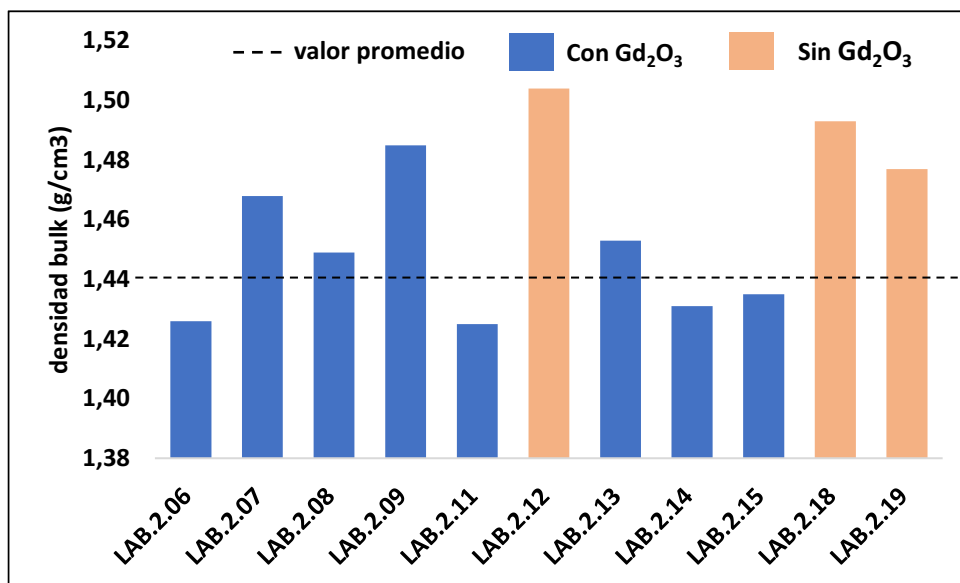


Figura 5.11. Resultados de la caracterización de densidad *bulk* de las muestras de AS resinado en laboratorio malla 30/50.

5.8.1.6 Evaluación del *crush test*

Los resultados del *crush test* se grafican en la Figura 5.12. Se observa que las muestras procesadas en *batches* de 2 kg producen menor porcentaje de finos que las de 1 kg. Esto podría deberse a un LOI efectivo mayor en los *batches* de 2 kg, a una mayor eficiencia en la homogeneidad de recubrimiento cuando aumenta volumen procesado, o a una suma de ambos factores.

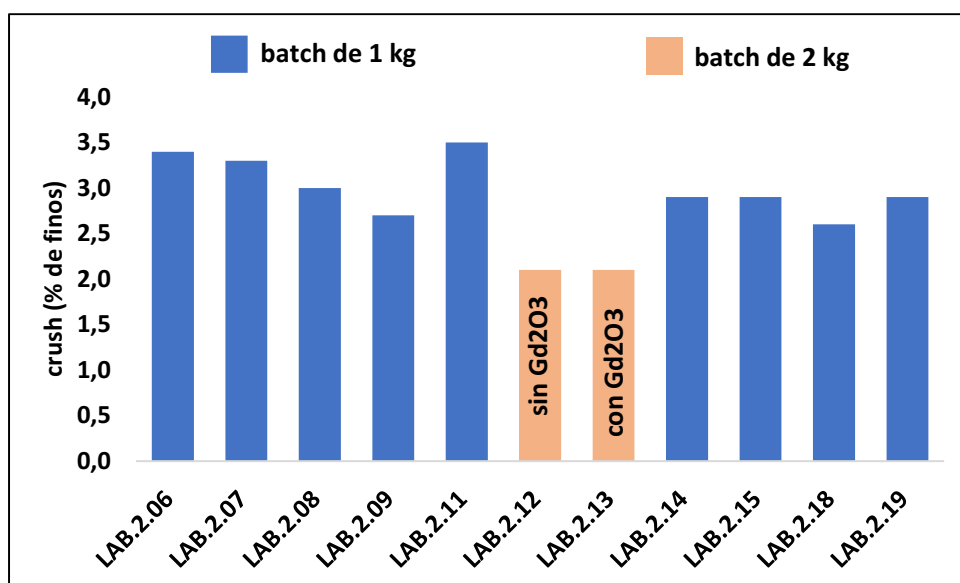


Figura 5.12. Resultados de *crush test* de las muestras de arena resinada en laboratorio malla 30/50.

Por otro lado, resultados generales del *crush test* indican que las arenas resinadas presentan una resistencia a la rotura mayor (a menor porcentaje de finos, mayor es la resistencia a la rotura) al de la arena natural de partida, que posee 6,7 % de finos (en este caso medido a 7 kpsi). Este comportamiento se debe a la presencia del recubrimiento de resina que permite una mejor distribución de la carga y también genera un encapsulado de los finos que produce la arena sustrato durante la aplicación de fuerza.

Por otro lado, la adición de óxido de gadolinio, en el intervalo de valores estudiados, no modifica el comportamiento del AS en cuanto a la generación de finos (*crush test*). En todos los casos el valor de producción de finos se encuentra significativamente por debajo del máximo recomendado del 10 %, según norma. Esto indica una buena performance de las propiedades mecánicas del producto.

5.8.1.7 Propiedades granulométricas

Se evaluó la distribución de tamaño de partícula, la esfericidad y redondez de los agentes de sostén obtenidos. En la Figura 5.13 se muestra la distribución del tamaño de partícula de la arena natural y las arenas resinadas sin agregado de gadolinio, producidas en *batch* de 1 y 2 kg. Los valores de tamaño medio de partícula y las desviaciones estándar de las distribuciones se presentan en la Tabla 5.10.

Se observa que la media en la curva de distribución granulométrica del producto se desplaza levemente hacia mayores tamaños respecto a la arena sustrato.

Como se esperaba, las arenas resinadas tienen tamaños de partículas mayores que la arena natural de partida, con medias de 514 y 523 μm para los *batch* de 1 kg, y de 537 μm para el *batch* de 2 kg. En los *batch* de 1 y 2 kg, las distribuciones tienen una desviación estándar de aproximadamente 90 y 86 μm , respectivamente, mientras que la arena natural presenta una distribución de tamaño significativamente más angosta (desviación std = 79 μm).

Además, se observa que la redondez y la esfericidad de las muestras resinadas se reducen levemente respecto del sustrato. Luego del resinado, la esfericidad baja de 0,91 a 0,85, mientras que la redondez cae de 0,73 a 0,67. Sin embargo, estos valores continúan cumpliendo con la especificación por norma (valor de S y R superior a 0,6). Adicionalmente, no se observan diferencias significativas en S y R al añadir gadolinio o modificar el LOI.

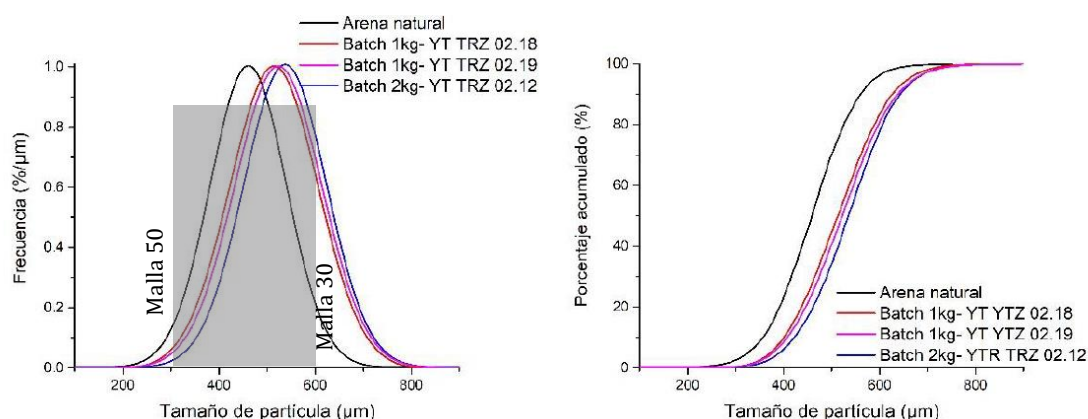


Figura 5.13. Curva de distribución granulométrica (izquierda) y curva acumulativa (derecha) de la arena sustrato y de las muestras de arena resinada.

Tabla 5.10. resultados del análisis granulométrico, obtenido en Camsizer, para las distintas muestras malla #30/50 generadas durante el resinado en laboratorio. (* ver sección 5.5.1).

Muestra	Batch (Kg)	LOI teórico (%)	Gd ₂ O ₃ adicionado (p/p) (*)	Media tamaño de partícula (μm)	Desviación Std (μm)	Esfericidad	Redondez
AN1	-	-	-	461	79	0,91	0,73
LAB.2.12	2	4,1	0	537	86	0,85	0,67
LAB.2.18	1	4,1	0	514	93	0,85	0,67
LAB.2.19	1	4,1	0	523	90	0,84	0,65
LAB.2.08	1	4,1	Gd _{min}	527	90	0,85	0,68
LAB.2.16	1	3,0	Gd _{med}	516	89	0,86	0,68
LAB.2.17	1	3,5	Gd _{med}	527	90	0,85	0,67
LAB.2.11	1	4,1	Gd _{med}	509	92	0,86	0,68
LAB.2.14	1	4,1	Gd _{med}	524	90	0,85	0,68
LAB.2.15	1	4,1	Gd _{max}	515	92	0,85	0,68

5.8.1.8 Eficiencia en la adición de Gd₂O₃

En Figura 5.14 se muestra la eficiencia en la adición óxido de gadolinio agregada durante el proceso de recubrimiento, calculada a partir de los valores medidos experimentalmente, mediante ICP, en las muestras del producto resinado y su correspondiente descarte. La adición teórica en todos los casos fue de 0 % a Gd_{max} (nomenclatura mencionada en la sección 5.5.1) en peso sobre el AS.

Para efectuar el gráfico, los valores medidos fueron normalizados a la adición teórica de Gd₂O₃ (100%) en el AS.

Se observa que la eficiencia en la adición es de aproximadamente 78 % para todos los casos. Además, la concentración medida en los descartes es mayor que la concentración adicionada. Específicamente se observó que la perdida de Gd₂O₃ durante el procedimiento de resinado en laboratorio es, en promedio de 22 %,

siendo estas pérdidas depositadas en la fracción de material fuera de especificación granulométrica o incrustación de material en las paredes del *bowl*.

Es probable que el efecto mencionado esté determinado por dos factores: la proporción de resina adicionada (LOI teórico) y el rendimiento de la operación. La resina alojada en la fracción descarte atrapa parte del Gd_2O_3 adicionado (Gd_2O_3 en descarte). Si además de esto, la eficiencia en la incorporación de resina disminuye, la cantidad del óxido en descartes será mayor. Por lo tanto, una evaluación de estos factores podría ayudar a optimizar la adición del Gd_2O_3 al agente de sostén.

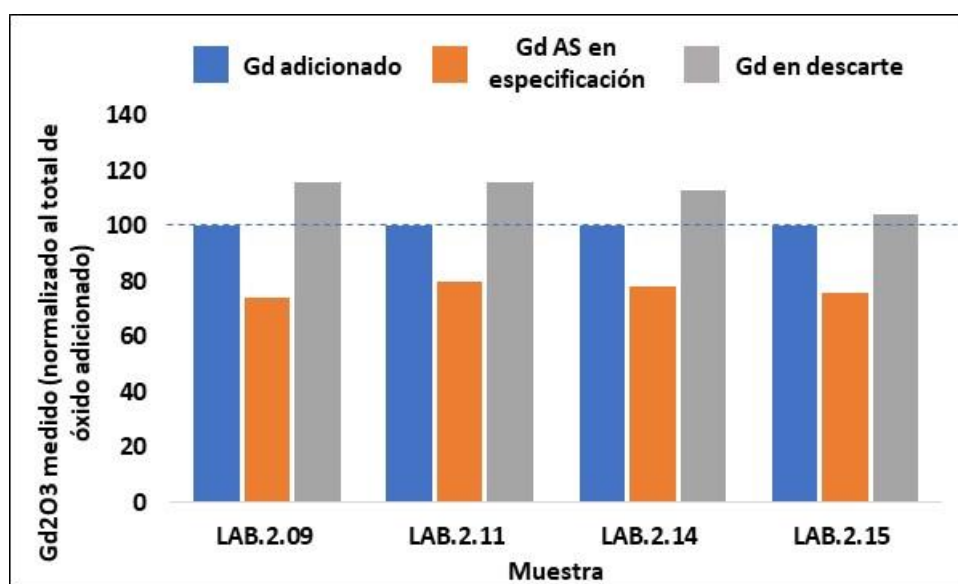


Figura 5.14. Eficiencia en la adición del compuesto trazable, medido en el producto en especificación y en el descarte, sobre distintas muestras de AS resinado en laboratorio de malla 30/50. Los valores se normalizaron al total de óxido adicionado.

En la Tabla 5.11 se muestran los resultados de determinación de Gd_2O_3 obtenidos en muestras con igual adición teórica del mismo. Se observa que las muestras con LOI de 3,0 y 3,5 % presentan una pérdida de gadolinio de aproximadamente 14 % (eficiencia en la adición de 86 - 87 %). Esta eficiencia es significativamente mayor comparado con el promedio determinado para LOI teórico de 4,1 % (cuyas pérdidas fueron de 22 %, o una eficiencia en la adición de 78 %). De este modo se observa que, al aumentar proporción de resina adicionada, disminuye significativamente la eficiencia en la operación.

Tabla 5.11. Eficiencia en la adición de Gd_2O_3 medida en muestras con igual adición teórica del óxido. (* ver sección 5.5.1).

Muestra	LOI teórico (%)	LOI medido (%)	Eficiencia LOI (%)	Adición teórica Gd_2O_3 (% p/p) (*)	Eficiencia en la adición de Gd_2O_3 (%)
LAB.2.16	3,0	$2,5 \pm 0,1$	85	Gd_{med}	87
LAB.2.17	3,5	$2,8 \pm 0,1$	81	Gd_{med}	86
LAB.2.11	4,1	$3,0 \pm 0,1$	74	Gd_{med}	78

5.8.1.9 Evaluación del recubrimiento de resina y de la distribución del compuesto trazable mediante SEM

La observación en SEM se efectuó utilizando el detector de electrones retrodispersados (BSE) el cual proporciona un contraste por número atómico. De esta manera, se genera un buen contraste entre la resina (compuesta principalmente por carbono e hidrógeno, elementos livianos) y el Gd (elemento pesado). Lo mismo sucede para el contraste resina-arena. Las imágenes que se mostraran en esta sección son representativas de todo el lote de muestras, ya que no se observaron diferencias significativas en las muestras de los distintos lotes producidos. Al analizar el set completo de imágenes SEM, no se observaron diferencias apreciables entre las distintas muestras de AS resinado trazable. Por lo tanto, se presentan imágenes de una sola muestra (LAB.2.13), la cual es representativa del total de muestras.

La Figura 5.15a muestra granos de arena resinada trazable. En términos generales, se observa una distribución uniforme del recubrimiento y del compuesto trazable. En la Figura 5.15b se presenta una imagen con mayor magnificación en la superficie de uno de los granos. Los puntos blancos (o de contraste más claro) que se observan en la imagen corresponden a partículas de Gd_2O_3 impregnadas en el recubrimiento de resina. En la Figura 5.15b también puede observarse una pequeña región (encerrada con un círculo amarillo) donde se observa una región que no fue recubierta (ausencia de resina). En la Figura 5.15c se presenta en espectro EDS (región puntual) realizado sobre la región con ausencia de resina, en esta se observa un pico principal de silicio, correspondiente a la arena. Por otro lado, en la Figura 5.15d, el espectro EDS es efectuado sobre una partícula del compuesto trazable. En este caso se pueden observar los picos correspondientes al Gd, verificando la presencia del compuesto trazable.

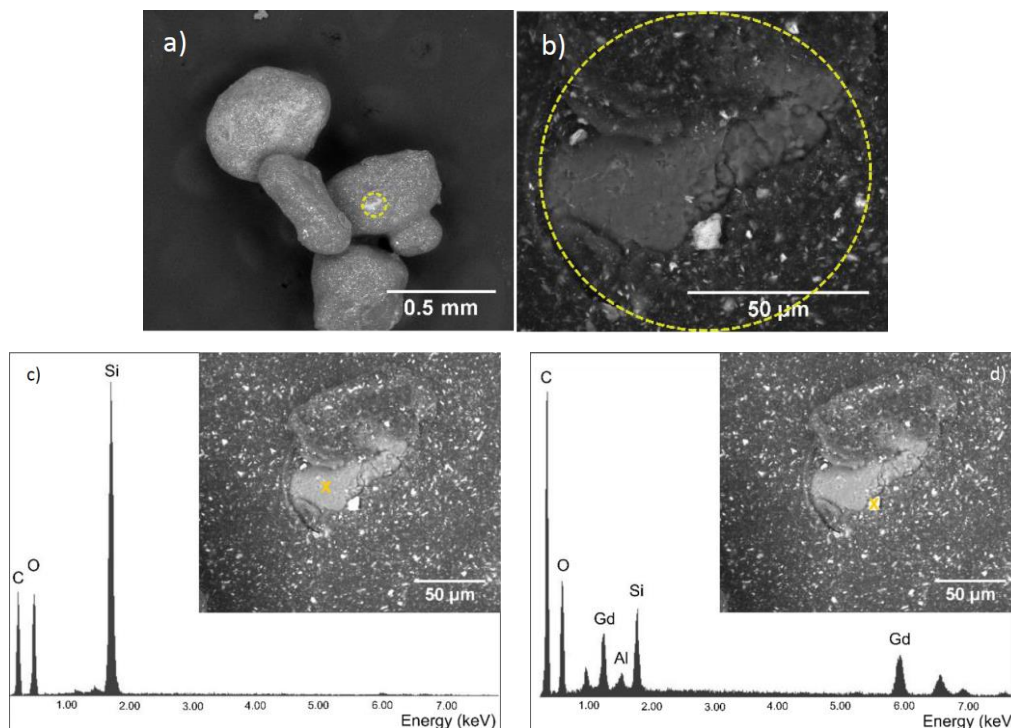


Figura 5.15. Imágenes SEM de una muestra de arena resinada trazable. a) vista general de un conjunto de granos, b) vista ampliada de una región con falta de recubrimiento, c) espectro EDS del sector sin recubrimiento (enfocado en la marca 'x') y, d) espectro EDS de una región con recubrimiento.

En la Figura 5.16 se exhibe la sección transversal de un grano de arena resinada sin compuesto trazable (LAB.2.12, imagen a) y otra de arena resinada trazable (LAB.2.13, imagen b). En la Figura 5.16b los puntos con contraste más oscuro que se encuentran dentro del recubrimiento corresponden a las partículas de óxido de gadolinio. Se observa que el óxido se distribuye homogéneamente dentro del recubrimiento de resina. Al comparar las dos imágenes de la Figura 5.16, no se observan diferencias notables entre las capas de resina con y sin incorporación de Gd_2O_3 . Tampoco se observan modificaciones en el recubrimiento debido a la presencia del óxido. Respecto al espesor del recubrimiento, en términos generales se observa un espesor medio de aproximadamente $15\ \mu m$, con regiones poco frecuentes de hasta $50\ \mu m$. También se visualizan regiones, poco frecuentes, en las cuales el recubrimiento es significativamente delgado ($< 5\ \mu m$).

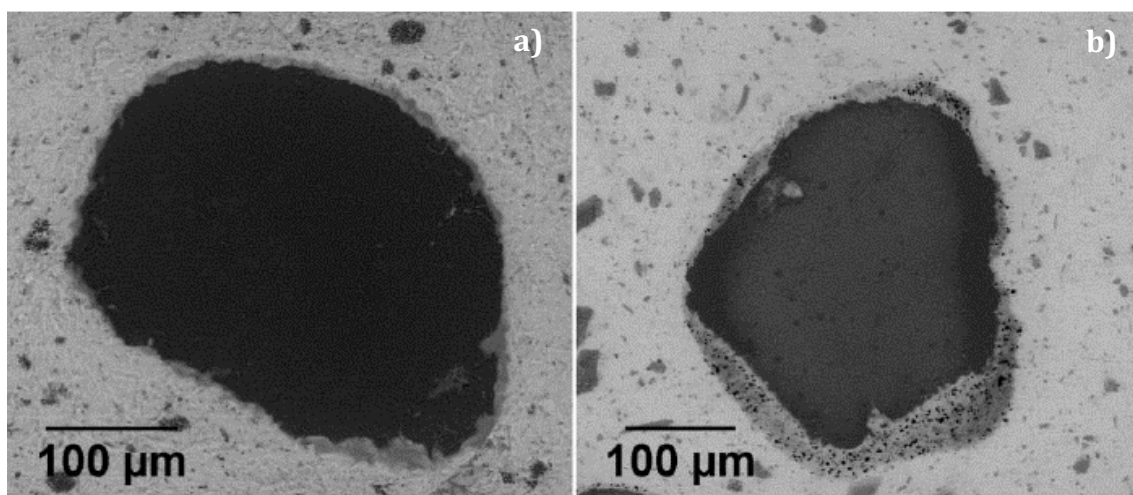


Figura 5.16. Imagen SEM, corte transversal de granos de arena resinada. a) sin incorporación de compuesto trazable y, b) con compuesto trazable.

5.8.1.10 Ensayo de conductividad a largo plazo

Los resultados mostraron que todas las muestras generadas cumplen ampliamente con las especificaciones establecidas por norma y, además, de las caracterizaciones adyacentes realizadas (como SEM e ICP), se observó que el recubrimiento y el compuesto trazable se distribuyen uniformemente. Sin embargo, se seleccionó la muestra LAB.2.13 para realizar el ensayo de conductividad ya que presentó valores levemente mejores que el resto de las muestras. Los resultados de caracterizaciones realizadas a esta muestra se presentan en la Tabla 5.12.

Tabla 5.12. Caracterizaciones bajo norma API19C de la muestra con mejor performance (LAB.2.13).

Parámetros	Medido	Recomendado
Densidad <i>bulk</i> (g/cm ³)	1,45 ± 0,01	-
Diámetro medio (µm)	521	-
Esfericidad	0,86	≥ 0,6
Redondez	0,68	≥ 0,6
Crush a 10 kpsi (% finos)	2,1±0,2	< 10
Solubilidad (%)	0,6	< 3,0
Turbidez (NTU)	4,9	< 250

La Figura 5.17 muestra los resultados del ensayo de conductividad en función del esfuerzo de cierre efectivo para la arena natural y el AS producido en laboratorio, a partir de la misma arena, con una concentración Gd_{med} (nomenclatura descripta en la sección 5.5.1) de Gd_2O_3 (muestra LAB.2.13). La tasa de decaimiento en la conductividad de la muestra de arena resinada trazable es más lenta que la de la arena natural. El valor de conductividad a altos esfuerzos de cierre de la muestra

LAB.2.13 es mayor en comparación con la arena de partida, debido a la presencia del recubrimiento de resina. El recubrimiento encapsula y retiene los finos generados durante la aplicación de la tensión de cierre, por lo tanto, evita la migración de finos, y su alojamiento en los canales intersticiales, reduciendo el decaimiento en la conductividad. Estos resultados son consistentes en forma y valores con los reportados en literatura para mallas 30/50 de arena blanca premium [127].

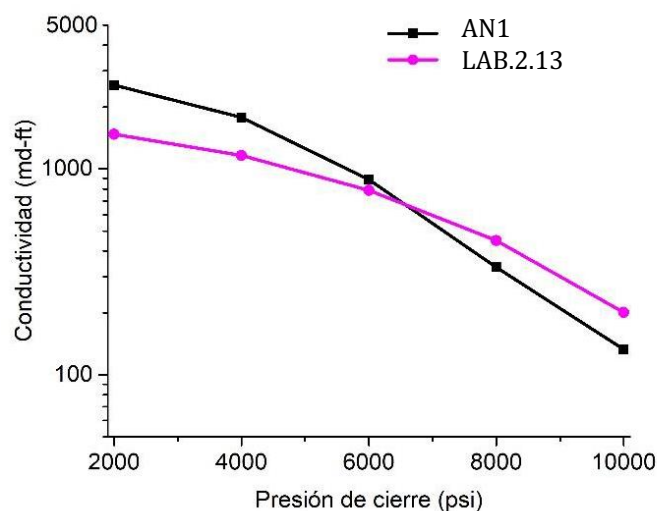


Figura 5.17. Curvas de conductividad en función de la presión de cierre para el agente de sostén seleccionado (LAB.2.13).

5.8.2. Agentes de sostén cerámicos resinados malla 30/50 con adición de Gd_2O_3

Para poder comparar los resultados de las muestras generadas, en la Tabla 5.13 se presentan los resultados de los ensayos de caracterización llevados a cabo sobre el cerámico sustrato de partida, el cual cumple con los parámetros establecidos por la norma API19C para agentes de sostén.

Tabla 5.13. Caracterización de agente de sostén cerámico comercial #30/50.

Muestra	Densidad <i>bulk</i> (g/cm ³)	Densidad aparente (g/cm ³)	Crush test (% finos)			Solubilidad ácida (%)	Turbidez (NTU)
			10 kpsi	12 kpsi	14 kpsi		
Cerámico comercial malla 30/50	1,53± 0,01	2,74± 0,01	2,0 ± 0,1	4,0 ± 0,2	5,9 ± 0,2	5,5	26

Por otro lado, en la Figura 5.18 se presentan, a modo ejemplo visual, imágenes de lupa del sustrato cerámico y de un AS resinado, producido a partir del mismo sustrato.

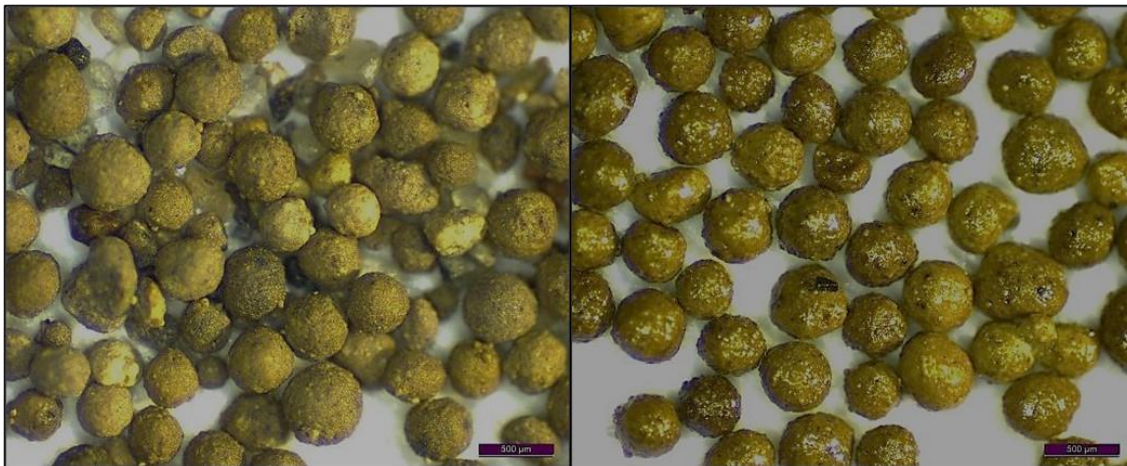


Figura 5.18. Vista general en lupa del cerámico sustrato comercial (izquierda) y de un AS cerámico resinado (derecha).

5.8.2.1 Rendimiento de la operación y cuantificación de la resina en el agente de sostén mediante

En la Figura 5.19 se presenta un gráfico con los valores de LOI medido sobre el producto en especificación y en el descarte, en un total de cuatro muestras generadas en esta instancia. Con líneas discontinuas se señala la proporción de resina adicionada. Los resultados muestran que, al igual que en el resinado de arenas (sección 5.8.1), la proporción de resina medida en el rechazo es superior a la adicionada, mientras que la medida en el producto en especificación es menor.

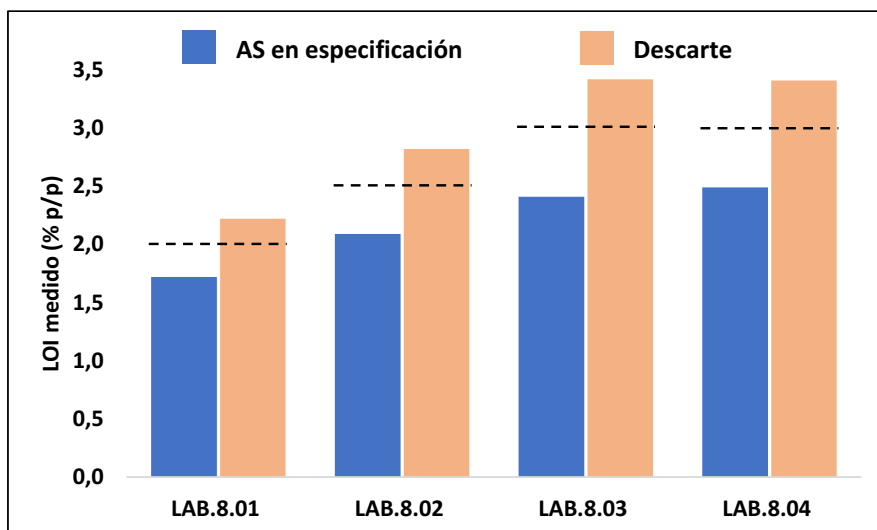


Figura 5.19. LOI medido experimentalmente sobre el producto en especificación y sobre el descarte para distintas muestras de AS cerámico (malla 30/50) resinado en laboratorio.

En la Figura 5.20 se muestran los resultados del rendimiento obtenido durante el resinado de cada una de las muestras. Se observa un rendimiento aproximado entre 60 y 70 %, a excepción de la muestra LAB.8.01 que presenta un rendimiento anómalo (83 %). No obstante, todas las muestras presentaron un rendimiento significativamente superior que durante el resinado de arenas naturales (rendimiento medio de 43 %). Esta diferencia se debe probablemente a la forma esférica que tienen los AS cerámicos, mejorando su movilidad durante el mezclado y dando como resultado una mayor incorporación de resina al material en especificación.

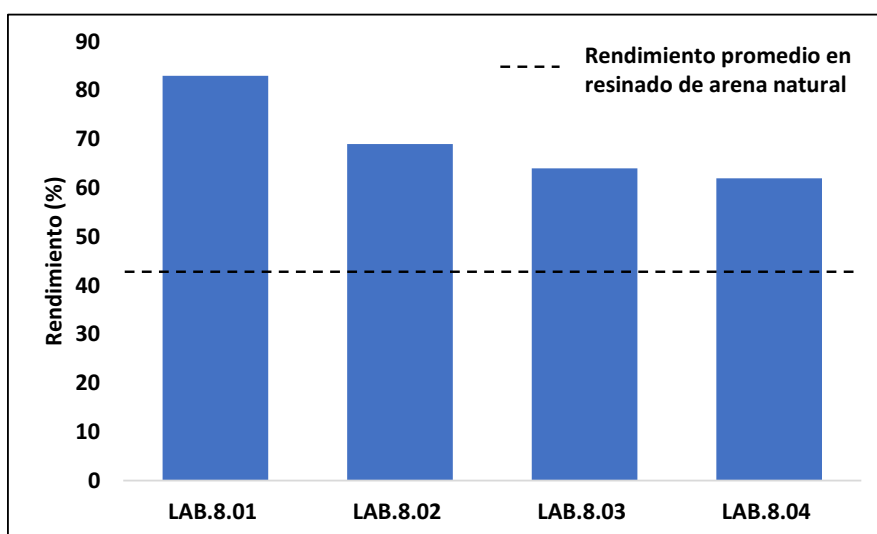


Figura 5.20. Rendimiento de la operación de resinado en laboratorio durante la producción de AS cerámicos malla 30/50.

5.8.2.2 Evaluación del *crush test*

Los resultados del *crush test* muestran que hay un leve descenso en el porcentaje de finos al incrementar el valor del LOI, lo cual es consistente con los resultados mostrados para arenas naturales resinadas en la sección 5.8.1. Sin embargo, en todas las muestras el porcentaje de finos es significativamente menor al valor límite (10 %). Resultados del *crush test* efectuados a 12.000 psi se muestran en la Figura 5.21 y se comparan con los valores de LOI medido experimentalmente a distintas adiciones de compuesto trazable (Gd_{med} y Gd_{max} , ver sección 5.5.1). Comparando los valores de *crush* en las muestras LAB.C.03 y LAB.C.04 (ambas con mismo LOI), se observa que que, al aumentar la concentración del compuesto trazable aumenta el porcentaje de finos generados (LAB.C.03 < LAB.C.04). Esto es debido a que, a estas concentraciones del óxido, comienza a debilitarse la integridad estructural del recubrimiento. Sin embargo, dentro de los parámetros evaluados, las muestras aún cumplen condición bajo norma por un amplio margen. Por otro lado, comparando las muestras LAB.C.01, LAB.C.02 y LAB.C.03 se observa que disminuye el valor del *crush* al aumentar el LOI. Esto es consistente con lo observado en la sección 5.8.1.4.

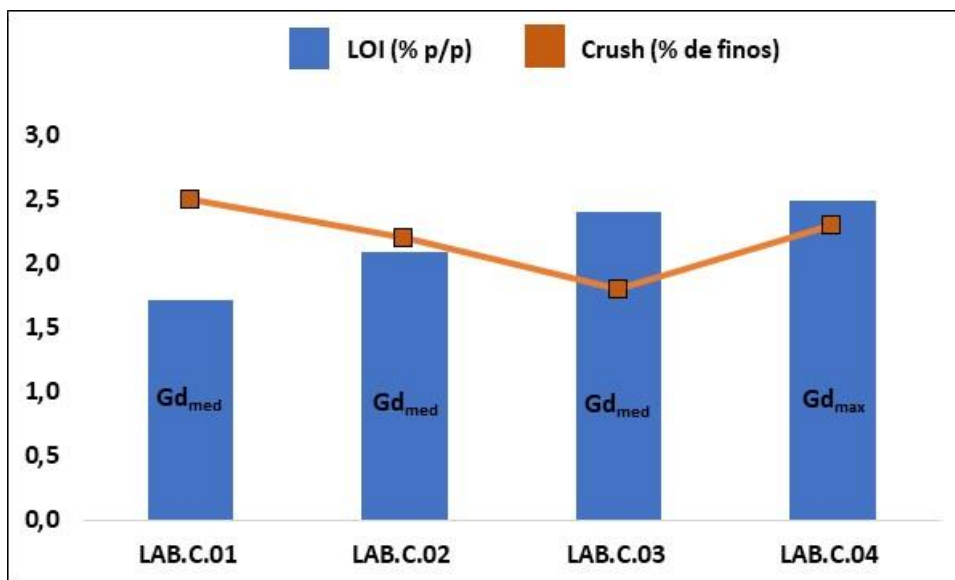


Figura 5.21. Medidas de LOI experimental vs *crush test* (% de finos) de las distintas muestras de AS cerámico malla 30/50 resinado en laboratorio.

5.8.2.3 Medidas de la eficiencia en la adición del Gd_2O_3

En la Tabla 5.14 se presentan los resultados de la medición del compuesto trazable en los AS generados en esta instancia. Se observa que en todos los casos eficiencias

de entre 80 y 90 % del compuesto trazable agregado. Los resultados son consistentes con los obtenidos en arenas resinadas de malla 30/50. Posiblemente esto se deba al bajo volumen de producción que se tiene en esta escala (baja relación volumen/superficie), y se espera obtener mejoras en estos aspectos al pasar a escala piloto.

Tabla 5.14. Resultados de medición del compuesto trazable en las muestras de AS cerámico malla 30/50 resinado en laboratorio. (* ver sección 5.5.1).

Muestra	LOI medido (%)	Eficiencia LOI (%)	Adición teórica de Gd_2O_3 (% p/p) (*)	Eficiencia en la adición de Gd_2O_3 (%)	Pérdida Gd_2O_3 (% p/p)
LAB.C.1	$1,7 \pm 0,01$	85	Gd_{med}	90	10
LAB.C.2	$2,1 \pm 0,01$	84	Gd_{med}	80	20
LAB.C.4	$2,5 \pm 0,01$	83	Gd_{max}	82	18

Por otro lado, se efectuaron un set de medidas de Gd_2O_3 sobre 12 alícuotas de la misma muestra (Gd_2O_3 teórico = Gd_{med}), con el fin de determinar la desviación estándar en las mediciones. Los resultados de las mediciones mostraron una dispersión de valores menor al 2 %.

5.8.2.4 Evaluación del recubrimiento y del compuesto trazable por SEM

En la Figura 5.22 se presentan imágenes SEM de los AS resinados cerámicos malla 30/50 generados en laboratorio. La imagen izquierda corresponde a una vista de los granos de AS enteros. En esta se observa una distribución uniforme del compuesto trazable (puntos con contraste claro) y del recubrimiento de resina. No obstante, se observan algunos granos de AS con un exceso de compuesto trazable, como se muestra en la Figura 5.22a resaltado en un círculo rojo. Esto posiblemente contribuye a la leve dispersión de valores observada al medir la concentración del óxido en los AS. Sin embargo, es importante destacar que al tratarse el resinado de un proceso aleatorio, es normal que se encuentren algunos granos de AS con comportamiento anómalo.

En la imagen derecha de la misma Figura se presenta el corte transversal de un grano de AS. Al analizar todo el set de imágenes obtenidas, se observa que el recubrimiento de resina es aproximadamente uniforme en toda su extensión con espesores que fluctúan generalmente de entre 10 y 20 μm . Además, se observó

mayor uniformidad en el recubrimiento respecto a las arenas resinadas, lo cual era esperable debido a la mayor esfericidad y redondez del sustrato cerámico.

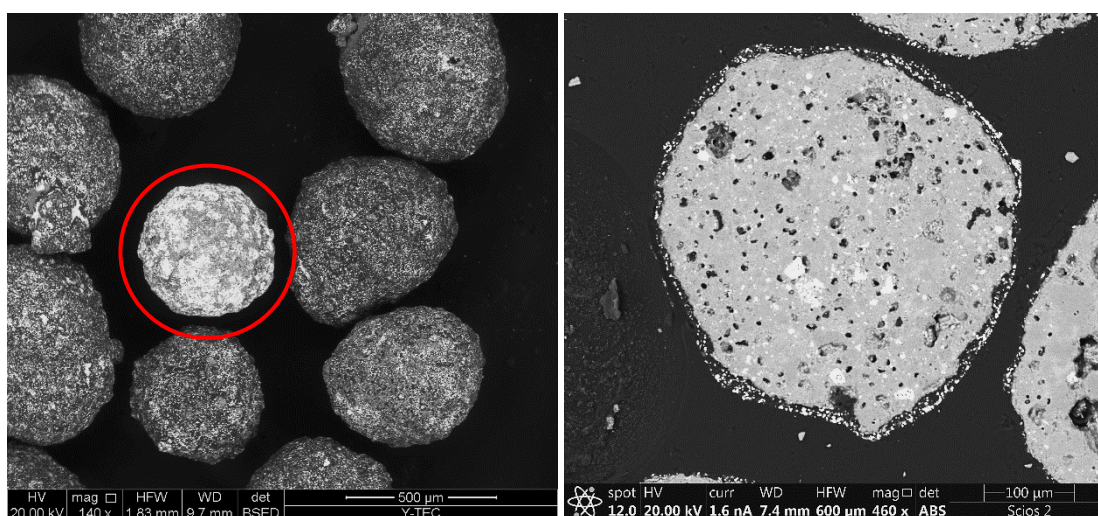


Figura 5.22. Imágenes SEM de los AS cerámicos trazables malla 30/50 resinados en laboratorio: vista superior (izquierda) y, corte transversal (derecha.)

5.8.3. Arena natural resinada malla 30/70 con adición de Gd_2O_3

En la Tabla 5.15 se muestran las especificaciones del sustrato de malla 30/70 utilizado para la producción de las arenas resinadas trazables.

Tabla 5.15. Especificaciones técnicas del sustrato medidas bajo norma API19C.

Sustrato	Densidad <i>bulk</i> (g/cm ³)	Crush test (% de finos)				Solubilidad ácida (%)	Turbidez (NTU)
		5 kpsi	6 kpsi	7 kpsi	8 kpsi		
AN 30/70 (AN5)	1,55±0,01	3,0±0,2	5,6±0,2	7,0±0,2	10,0±0,3	3,6	229

Los primeros *batch* de resinado con este sustrato se efectuaron bajo los mismos parámetros de procesamiento usados en el resinado previos de arena #30/50.

Luego de efectuar las caracterizaciones se observó irregularidades en el producto resinado. En la Figuras 5.23 se muestra una imagen tomada con lupa, del sustrato y una imagen representativa de los primeros *batches* producidos en esta instancia. Se observan abundantes aglomerados de granos, los cuales se marcan con elipses rojas.

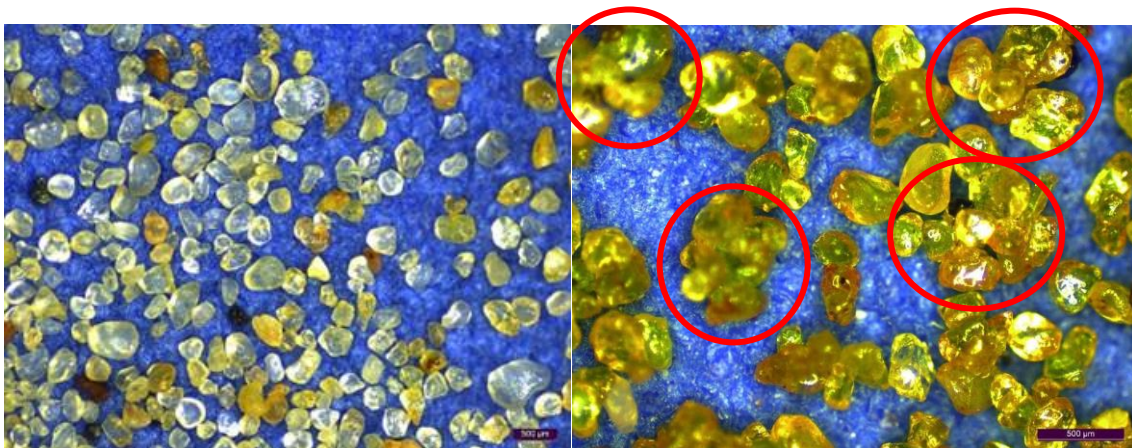


Figura 5.23. Imagen de lupa de la arena natural sustrato AN5 (izquierda) y de las arenas #30/70 resinadas en laboratorio a partir de este sustrato.

Como consecuencia de la presencia de una cantidad importante de estas aglomeraciones, constituidas principalmente por partículas finas, se obtuvieron valores significativamente bajos de densidad *bulk* (comparado con la densidad *bulk* de la arena natural de $1,55 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$) y alto porcentaje de generación de finos en el ensayo de *crush test* a presiones de ensayo de 10 kpsi (Tabla 5.16). La presencia de aglomerados tiene como efecto la reducción del grado de empaquetamiento del sistema, lo cual se traduce en una caída de masa de muestra para un volumen determinado, es decir, una disminución de la densidad *bulk* del material. Respecto al *crush test*, la elevada generación de finos observada podría deberse a que los aglomerados (formados principalmente por partículas de pequeño tamaño) tienden a disgregarse formando granos que no son retenidos en la malla 70 y pasan a la bandeja de finos.

Tabla 5.16. resultados de la caracterización de arena #30/70 (no acondicionada) resinada en laboratorio. (* ver sección 5.5.1).

Muestra	LOI Teórico (%)	Gd ₂ O ₃ adicionado (%) (*)	R (%)	LOI medido (% p/p)	Eficiencia LOI (%)	Densidad <i>bulk</i> (g/cm ³)	<i>Crush test</i> a 10 kpsi (% finos)
LAB.6.07	3,5	0	83	3,3±0,1	94	1,34±0,01	6,7±0,2
LAB.6.08	3,5	Gd _{med}	78	3,3±0,1	94	1,35±0,01	7,8±0,2
LAB.6.09	3,0	0	80	2,8±0,1	93	1,33±0,01	10,7±0,2
LAB.6.15	3,0	0	80	2,9±0,1	97	1,41±0,01	7,9±0,2
LAB.6.22	3,0	0	79	2,9±0,1	97	1,37±0,01	10,3±0,2

Un punto importante es que la arena sustrato de partida (malla #30/70) contiene aproximadamente un 10% de material fino fuera de especificación (es decir,

material más chico que la malla #70), lo que contribuye los valores elevados de *crush test*.

Para verificar si los valores altos de generación de finos (*crush test*) se debe al sustrato o a ineficiencias del resinado se generaron dos muestras de prueba en las cuales se tamizó el sustrato de partida para acondicionarlo a la malla especificada (#30/70) y eliminar el material fuera de especificación mencionado anteriormente. Los resultados de caracterización de estas muestras se presentan en la Tabla 5.17. En todos estos casos se mantuvo la velocidad de mezclado en ‘velocidad 3’.

Efectivamente, en ambos casos puede observarse una disminución del porcentaje de porcentaje finos generados en el *crush test* al acondicionar la arena sustrato, respecto a los valores obtenidos con el sustrato sin acondicionar (Figura 5.24).

Tabla 5.17. resultados de la caracterización de arena #30/70 (acondicionada) resinada en laboratorio. (* ver sección 5.5.1).

Muestra	LOI Teórico (%)	Gd ₂ O ₃ adicionado (% p/p) (*)	R (%)	LOI medido (%p/p)	Eficiencia LOI (%)	Densidad <i>bulk</i> (g/cm ³)	<i>Crush test</i> a 10 kpsi (% finos)
LAB.6.10	3	0	83	2,8±0,1	93	1,35±0,01	4,5 ± 0,2
LAB.6.11	3	Gd _{med}	83	2,9±0,1	97	1,35±0,01	5,9 ± 0,2

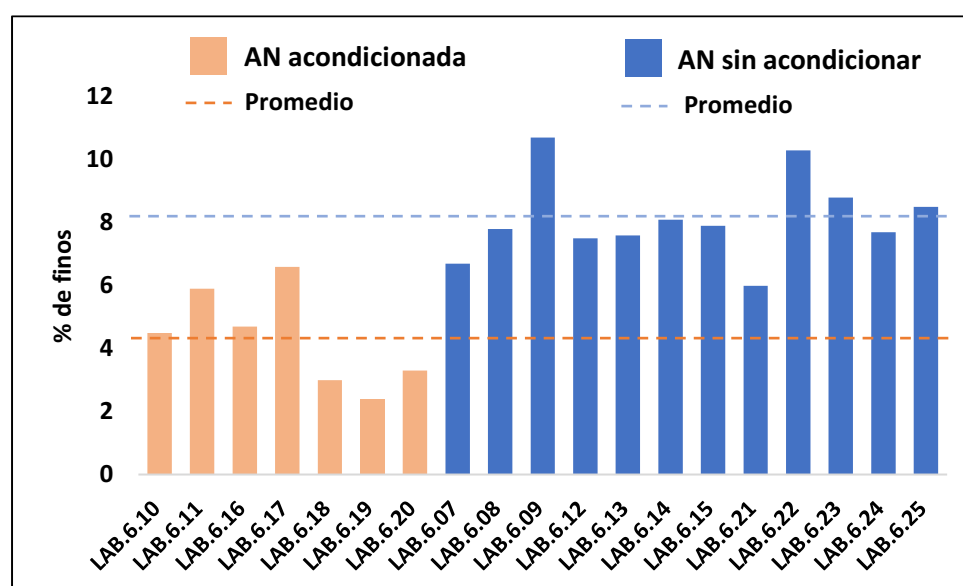


Figura 5.24. *Crush test* de muestras de arenas resinadas en laboratorio malla 30/70, con sustrato acondicionado y sin acondicionar.

Los aglomerados de las muestras producidas con sustrato no acondicionado se generan a partir de finos fuera de especificación (menor tamaño que la malla 70),

por lo que al disgregarse contribuyen al valor del *crush test*. Por otro lado, los aglomerados de las muestras producidas con sustrato acondicionado, se generan a partir de finos en especificación (mayor tamaño que la malla 70) y al disgregarse no contribuyen al *crush test* ya que quedan retenidos en el tamiz.

Sin embargo, los valores de densidad *bulk* se siguen viendo afectados ya que los aglomerados aún prevalecen, como se muestran en la Figura 5.25, afectando el empaquetamiento del AS. Por lo tanto, para corregir esto, se recurrirá al ajuste de parámetros del proceso, considerando fundamentalmente la velocidad de mezclado.

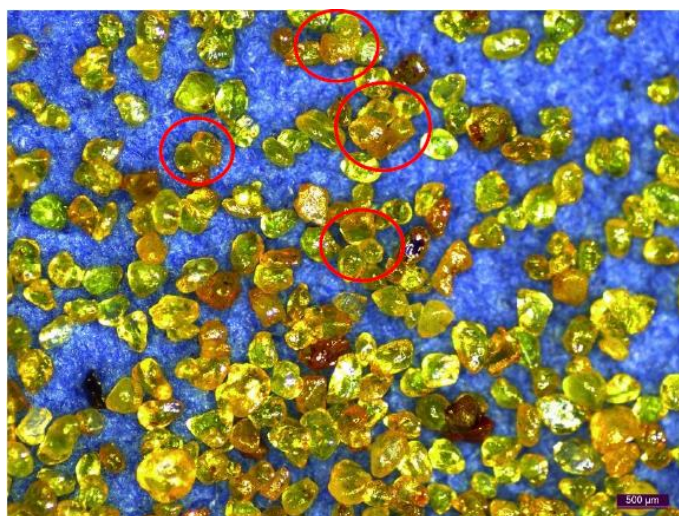


Figura 5.25. Imagen en lupa de una muestra de arena (acondicionada) resinada.

Impacto de la velocidad de mezclado en resinado de las arenas

Se realizaron pruebas con distintas velocidades alcanzables por la mezcladora. Al intentar utilizar valores de velocidad '6 y 7' (velocidades mayores a 170 RPM) de la mezcladora se proyecta mucho material durante el proceso (> 15 % del material proyectado) dificultando la operación. En velocidad 5 (~150 RPM) se generan pocas proyecciones de material (< 2 %) por lo que se fijará este valor para realizar las posteriores pruebas de resinado. No obstante, se realizó un resinado de prueba en 'velocidad 6'.

En la Figura 5.26 se presentan los resultados de densidad *bulk* determinados para las muestras generadas a velocidades de mezclado 3, 5 y 6. En esta se observa una mejora notable en los valores de la densidad *bulk* debido al cambio de velocidad de 3 a 5. El promedio de densidades obtenidas a 'velocidad 3' es de 1,35 g/cm³ mientras que para 'velocidad 5' fue de 1,41 g/cm³.

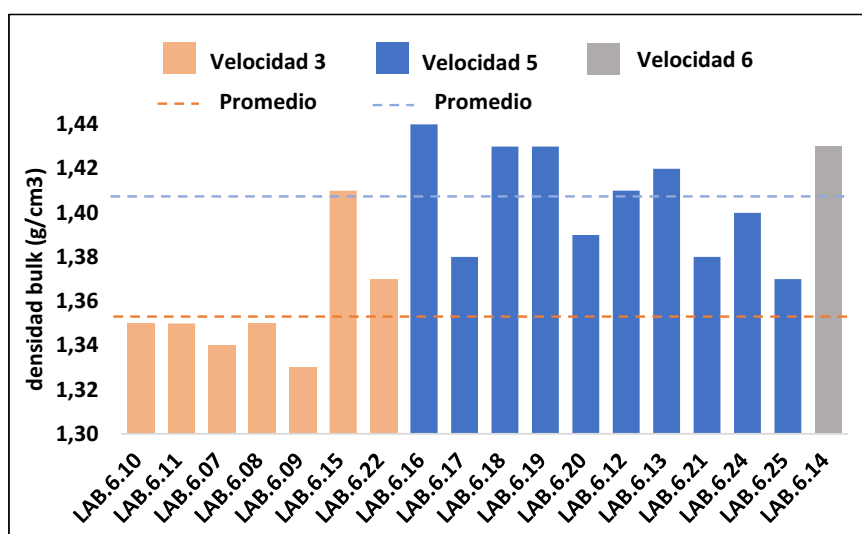


Figura 5.26. Densidad *bulk* de muestras de arenas resinadas en laboratorio (malla 30/70) a distintas velocidades de mezclado.

Otro efecto sobre la densidad *bulk* es producido por la incorporación de compuesto trazable al agente de sostén resinado. Como se muestra en la Figura 5.27, al adicionar compuesto trazable, la densidad del producto final tiende a disminuir respecto al producto sin trazador.

Este efecto no fue observado en etapas anteriores por lo que se analizarán los resultados de los resinados en planta piloto (en la siguiente sección) para generar una conclusión adecuada.

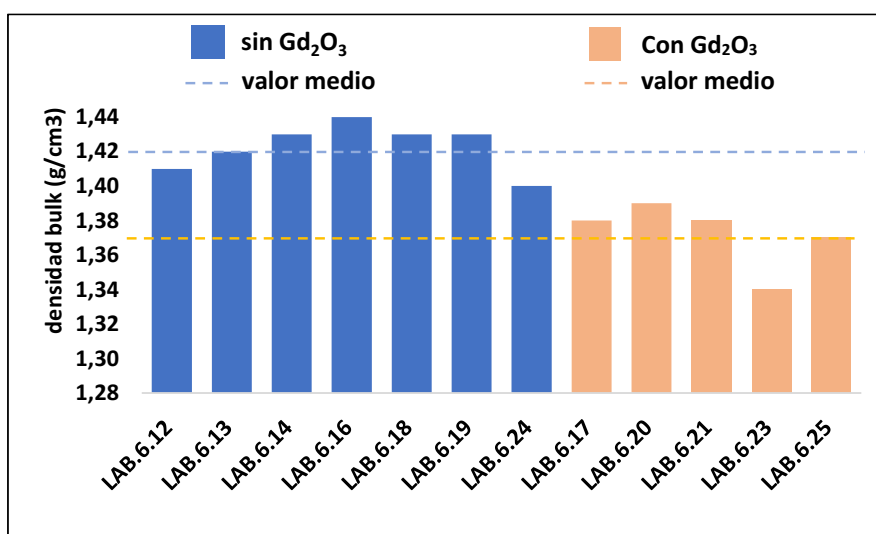


Figura 5.27. Densidad *bulk* de muestras de arenas resinadas en laboratorio (malla 30/70) con y sin adición de compuesto trazable.

Finalmente, en la Figura 5.28 se muestran los resultados del rendimiento de los resinados a las distintas velocidades. Se puede ver un aumento significativo en el rendimiento medio de la operación al aumentar la velocidad del equipo.

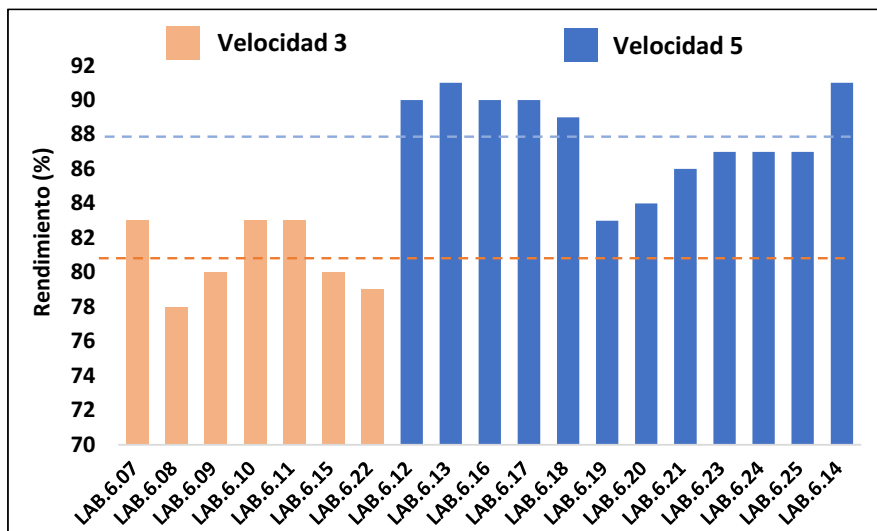


Figura 5.28. Rendimiento de la operación de resinado de arenas malla 30/70 en laboratorio, a distintas velocidades.

Cuantificación de óxido de gadolinio y observación de su distribución en SEM

En la Tabla 5.18 se muestra la eficiencia en la adición del óxido de gadolinio para las distintas muestras producidas en laboratorio. En la misma se observa que, la adición efectiva promedio del óxido es de 85 %, lo cual se asociaría a una pérdida de Gd_2O_3 promedio, durante el proceso, de 15 % sobre el total adicionado (Tabla 5.18). Cabe señalar que la incorporación de este óxido, a una posible formulación de arenas recubiertas con resina a escala planta piloto e industrial, no implicaría cambios importantes en la ruta de procesamiento. Además, se espera que la pérdida de óxido de gadolinio durante el proceso de fabricación a escala industrial sea menor o, en su defecto, similar.

Tabla 5.18. Eficiencia en la adición de Gd_2O_3 de las muestras de arena resinadas en laboratorio. (* ver sección 5.5.1)

Muestra	Acondicionamiento	Velocidad	LOI Teórico (%)	Gd_2O_3 adicionado (%) (*)	Eficiencia en la incorporación del Gd_2O_3 (%)
LAB.6.11	SI	5	3,0	Gd_{med}	83
LAB.6.17	SI	5	3,0	Gd_{med}	83
LAB.6.20	SI	5	3,5	Gd_{med}	83
LAB.6.21	NO	5	3,5	Gd_{med}	80

LAB.6.23	NO	5	3,5	Gd _{med}	95
LAB.6.25	NO	5	3,5	Gd _{med}	83

La distribución de gadolinio se observó en SEM por el contraste Z proporcionado por imágenes del detector BSE. En la Figura 5.29 se pueden observar imágenes de AR trazables (malla 30/70 obtenidas a escala laboratorio). Los puntos blancos (con contraste más claro) que se observan en la superficie de los granos corresponden a partículas de Gd₂O₃ embebidas en el recubrimiento de resina. Como se observa en la figura, las partículas del óxido se encuentran distribuidas de manera uniforme, con excepción de ciertos granos (en menor proporción) que no fueron completamente recubiertos, algo esperable debido a ineficiencias aleatorias propias de la operación de resinado y a la irregularidad del sustrato.

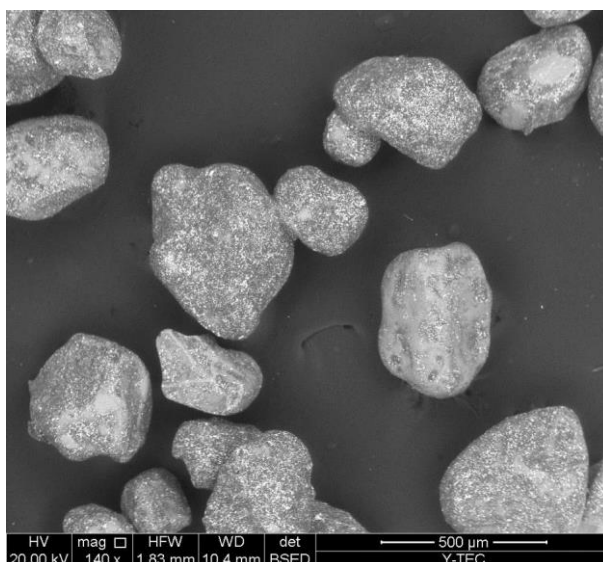


Figura 5.29. Imagen SEM de una vista general de granos de arena resinada trazable #30/70 producida en escala laboratorio.

En la Figura 5.30 se observan zonas claras en algunos granos de las arenas resinadas (muestra sin adición de compuesto trazable), las cuales corresponden a regiones en las que el recubrimiento de resina es muy fino o inexistente. Luego de realizar el análisis de un gran set de muestras, se puede concluir que las regiones con finas capas de resina generalmente coinciden con zonas angulosas de los granos, como aristas o vértices.

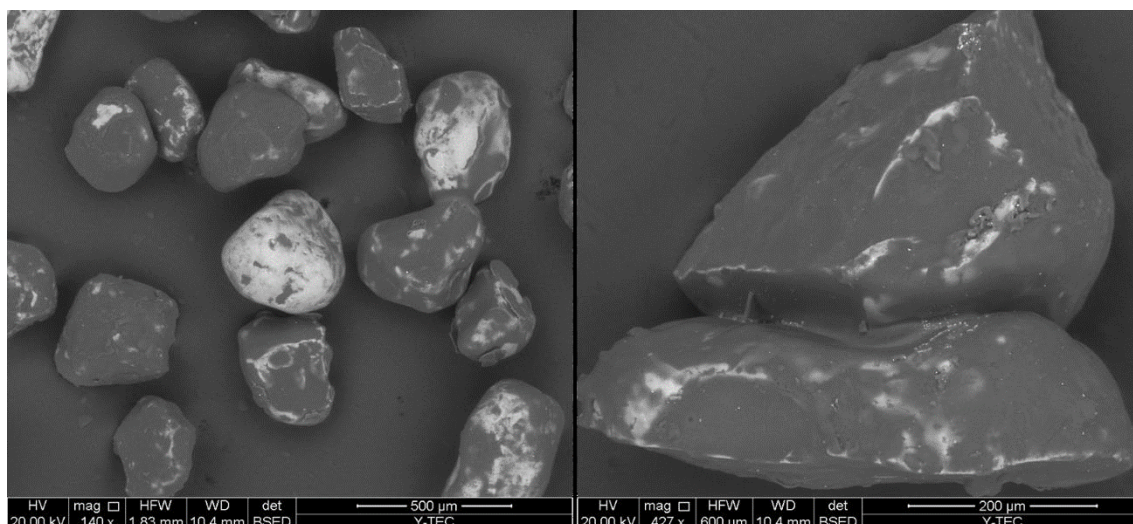


Figura 5.30. Imagen SEM de arenas resinadas sin adición de compuesto trazable. Vista general (izquierda) y, ampliación de un grano individual (derecha).

5.9. Resultados de caracterización: muestras procesadas en planta piloto

5.9.1. Arena natural resinada malla 30/50 con adición de Gd_2O_3 y Sm_2O_3

5.9.1.1 Caracterización de las arenas naturales utilizadas como sustrato

En la Figura 5.31 se presentan imágenes, obtenidas en lupa, de las cuatro muestras de arena natural (AN1, AN2, AN3 y AN4) y de los mismos sustratos resinados en planta piloto.

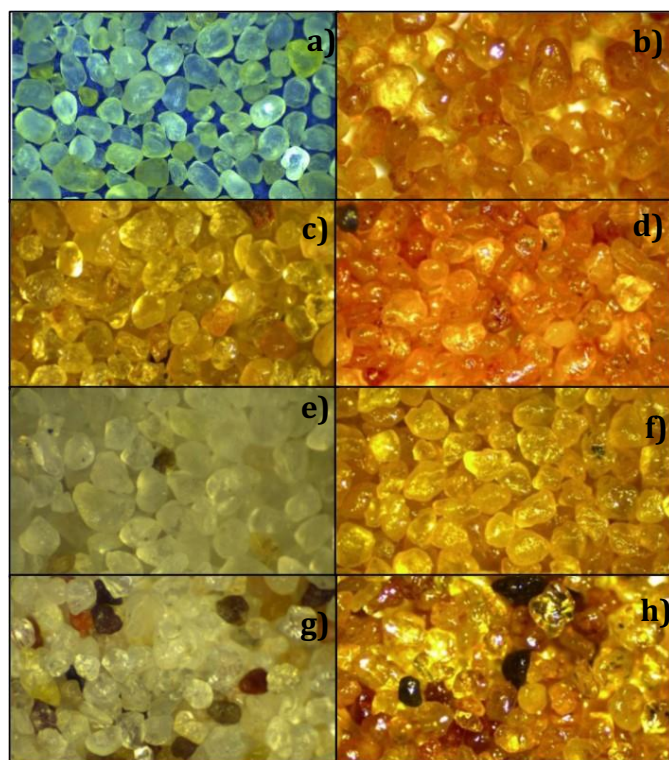


Figura 5.31. Imágenes obtenidas con lupa de las arenas naturales de malla #30/50 y de AS resinados a partir de estos sustratos: a) AN1, b) AN1 resinada, c) AN2, d) AN2 resinada, e) AN3, f) AN3 resinada, g) AN4, h) AN4 resinada.

Los resultados de *crush test* de estas arenas se presentan en la Figura 5.32. Se observa que la arena AN4 no cumple especificación a 5 kpsi mientras que las arenas AN2 y AN3 superan el 10% de finos generados a 7 kpsi. Por otro lado, la arena premium AN1 cumple condición a ambas presiones.

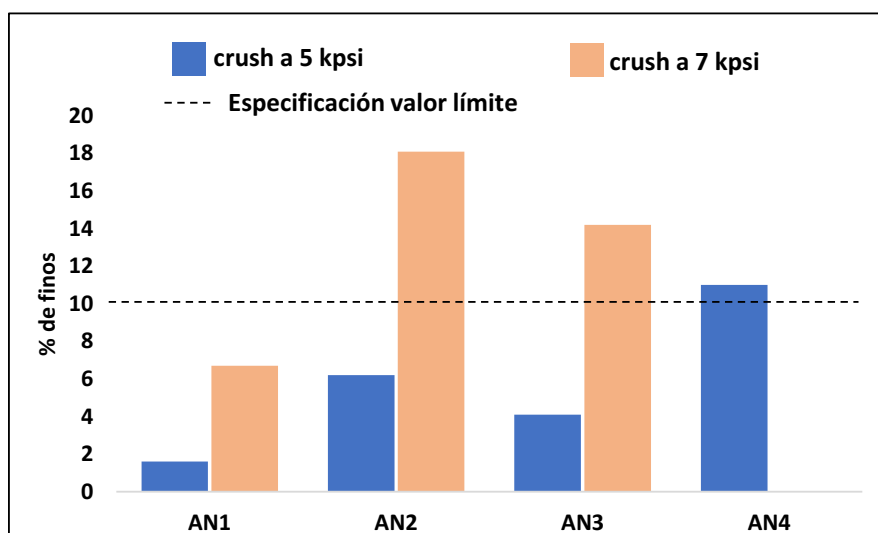


Figura 5.32. Crush test de las arenas naturales malla 30/50 utilizadas como sustrato durante el resinado en planta piloto.

En la Figura 5.33 se presentan los resultados de esfericidad y redondez de las arenas naturales evaluadas. Se observa que todas las muestras se encuentran en especificación con leves diferencias entre ellas.

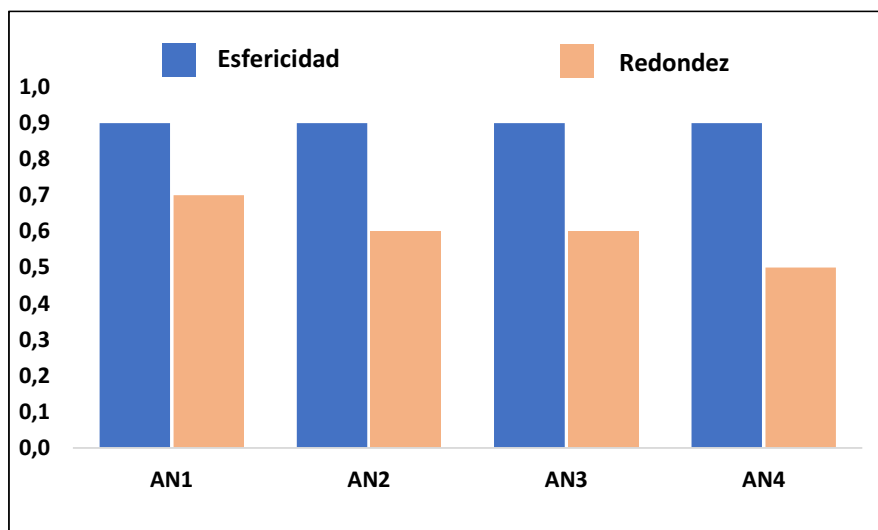


Figura 5.33. Esfericidad y redondez de las arenas naturales sustrato.

Los resultados de densidad *bulk* se muestran en la Figura 5.34. Se observa que todos los sustratos poseen una densidad cercana a 1,5 g/cm³. También se agrega a modo de referencia la densidad aparente de las arenas naturales (valor que mide la densidad intrínseca del material) el cual también es similar entre los distintos sustratos.

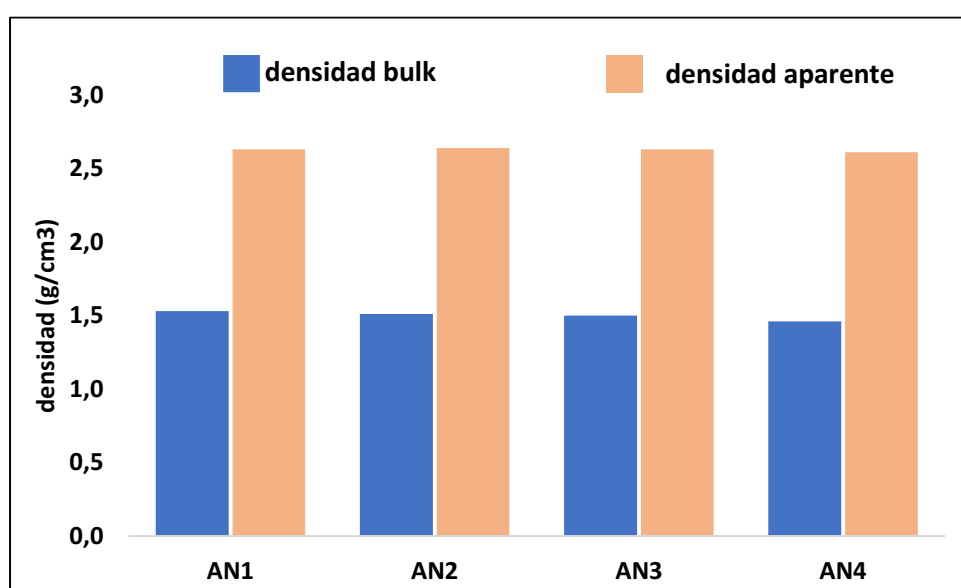


Figura 5.34. Densidad *bulk* de las arenas naturales sustrato.

5.9.1.2 Resultados del procesamiento y caracterización de las arenas resinadas

Se efectuaron un total de 13 resinados en PP (Tabla 5.19). Se generaron diferentes sets de muestras entre las cuales se variaron distintos parámetros (tipo de compuesto trazable, resina utilizada, arena natural sustrato, LOI teórico y proporción de compuesto trazable adicionado). No se resinó la arena natural denominada AN4 con adición de compuesto trazable debido a la falta de cantidad suficiente de la arena. Una vez verificada la adición exitosa del Gd_2O_3 se realizó la fabricación de las AN resinadas con óxido de samario empleando un procedimiento análogo.

Tabla 5.19. Sustratos, resinas y trazadores utilizados en cada muestra. Resultados de caracterización de densidad *bulk*, rendimiento del resinado (R), proporción de resina añadida (LOI teórico) y proporción de resina medida (LOI experimental)

Muestra	Arena	Compuesto trazable	Resina	Densidad <i>bulk</i> (g/cm ³)	LOI teórico (%p/p)	LOI medido (%p/p)	Eficiencia LOI (%)
AN1	AN1	No	-	1,53±0,01	-	-	-
PP.T.3.01	AN1	Gd ₂ O ₃	RI2	1,52±0,01	3,5	3,3±0,1	95
AN2	AN2	No	-	1,51±0,01	-	-	-
PP.A.1.01	AN2	No	RI1	1,48±0,01	3,4	3,4±0,1	100
PP.A.3.01	AN2	No	RI2	1,52±0,01	3,4	3,3±0,1	97
PP.T.3.02	AN2	Gd ₂ O ₃	RI1	1,47±0,01	3,4	3,3±0,1	99
PP.T.3.05	AN2	Gd ₂ O ₃	RI2	1,46±0,01	3,5	3,5±0,1	99
PP.T.5.03	AN2	Sm ₂ O ₃	RI1	1,46±0,01	3,5	3,5±0,1	99
AN3	AN3	No	-	1,50±0,01	-	-	-
PP.C.1.01	AN3	No	RI1	1,51±0,01	3,4	3,4±0,1	100
PP.C.3.01	AN3	No	RI2	1,52±0,01	3,4	3,3±0,1	97
PP.T.3.03	AN3	Gd ₂ O ₃	RI1	1,49±0,01	3,4	3,3±0,1	98
PP.T.3.04	AN3	Gd ₂ O ₃	RI2	1,45±0,01	3,5	3,3±0,1	97
PP.T.5.01	AN3	Sm ₂ O ₃	RI1	1,47±0,01	3,5	3,5±0,1	100
PP.T.5.02	AN3	Sm ₂ O ₃	RI2	1,44±0,01	3,5	3,5±0,1	100
AN4	AN4	No	-	1,46±0,01	-	-	-
PP.B.1.01	AN4	No	RI1	1,45±0,01	3,5	3,6±0,1	100

La eficiencia en la adición de resina (eficiencia LOI) fue en todos los casos superior a 95 %. Esto demuestra que la adición de resina fue significativamente más eficiente (promedio 97 %) a la operación de resinado en laboratorio (promedio 77 %). Los resultados mencionados se grafican en la Figura 5.35. También se observa una menor pérdida del compuesto trazable. En el caso del Gd_2O_3 , la pérdida promedio fue del 22,2% en laboratorio (ver sección 5.9.1) y del 4,1% en PP. Además, se observa que el tipo de compuesto trazable utilizado no impacta en el proceso de

resinado en PP ni en los resultados de caracterización bajo norma (*crush test*, densidad *bulk*, LOI, etc.), como se muestra en la Tabla 5.20.

Tabla 5.20. Adición teórica y medida experimental del compuesto trazable utilizado en la producción de los agentes de sostén. (* ver secciones 5.5.1 y 5.6.1)

Muestra	Arena	Resina	Compuesto trazable	Adición teórica del compuesto trazable (% p/p) (*)	Eficiencia en adición del compuesto trazable (%)
PP.T.3.01	AN1	RI1	Gd ₂ O ₃	Gd _{med}	96
PP.T.3.02	AN2	RI2	Gd ₂ O ₃	Gd _{med}	96
PP.T.3.05	AN2	RI1	Gd ₂ O ₃	Gd _{med}	91
PP.T.5.03	AN2	RI2	Sm ₂ O ₃	Sm _{med}	-
PP.T.3.03	AN3	RI2	Gd ₂ O ₃	Gd _{med}	100
PP.T.3.04	AN3	RI1	Gd ₂ O ₃	Gd _{med}	81
PP.T.5.01	AN3	RI2	Sm ₂ O ₃	Sm _{med}	76
PP.T.5.02	AN3	RI1	Sm ₂ O ₃	Sm _{med}	76

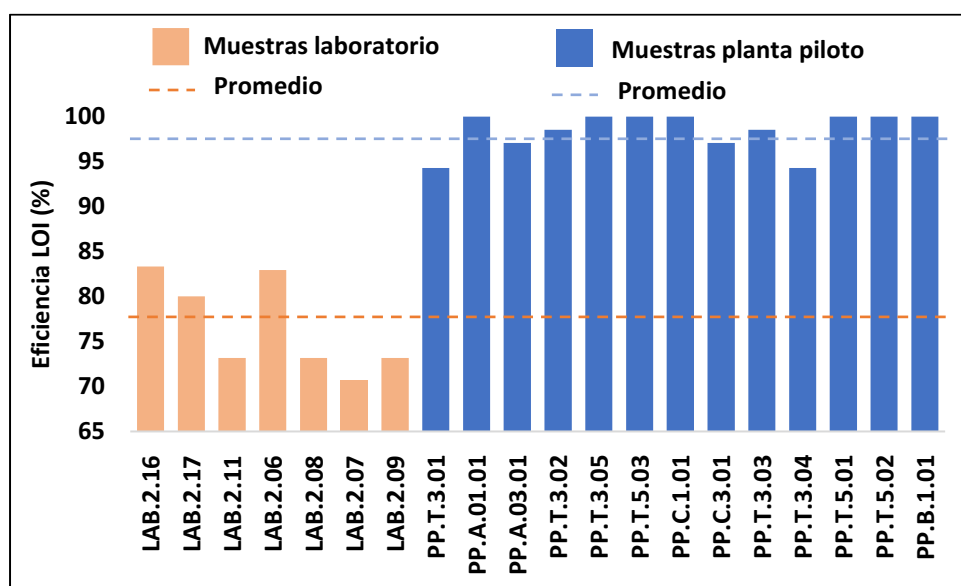


Figura 5.35. Eficiencia en la incorporación de resina a los AS resinados en planta piloto y en laboratorio.

Finalmente, en la Figura 5.36 se presentan los resultados de *crush test* a 7, 10, 12 y 14 kpsi. En todos los casos se observa que el resinado de la arena natural mejora ampliamente la resistencia a la rotura del producto. Todas las muestras caracterizadas cumplen con especificación incluso a presión de trabajo de 14 kpsi, siendo que los sustratos de partida quedan fuera de especificación a partir de una presión de trabajo de 7 kpsi. Se observa también que la AN1 presenta una resistencia

significativamente superior a las arenas nacionales (AN2, AN3 y AN4). Esto es esperable ya que AN1 es una arena importada de calidad premium. No obstante, dado que nuestro país no tiene esta calidad de arenas, es importante estudiar las arenas nacionales disponibles.

Por otro lado, se observa una mayor resistencia a la rotura de la AN3 (14 % de finos a 7kpsi) respecto a AN2 (18 % de finos a 7kpsi) y AN4 (11 % de finos a 5 kpsi), a las presiones evaluadas. Vale destacar que AN4 fue evaluada a menor presión que las otras arenas, debido a su menor resistencia.

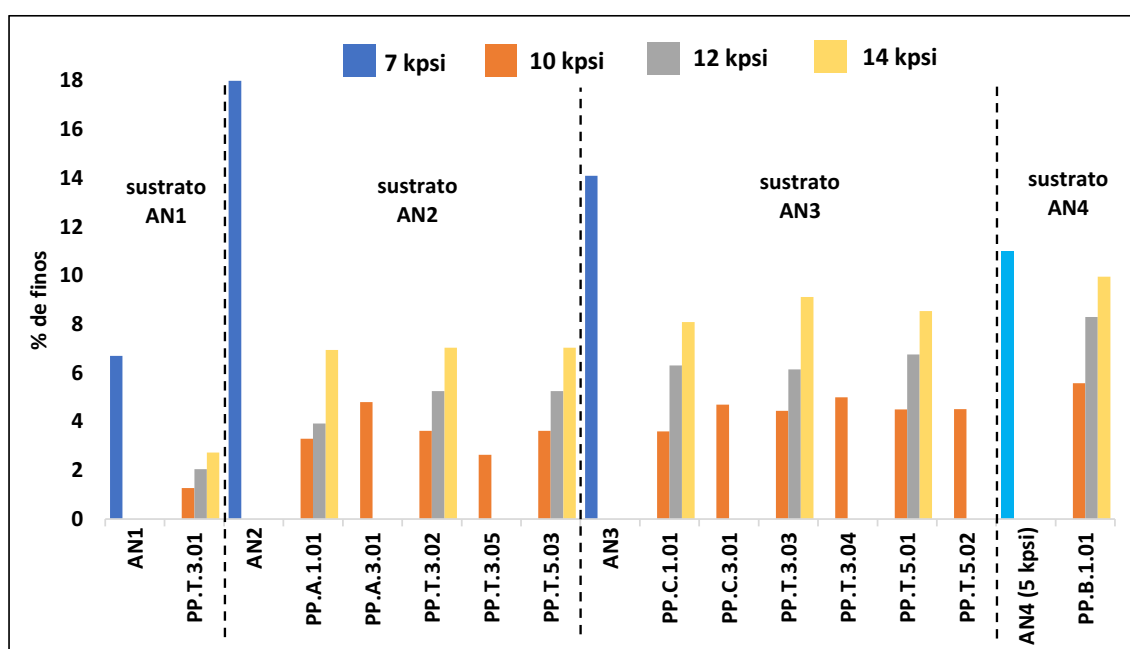


Figura 5.36. *Crush test* a distintas presiones, de las muestras de arena resinadas en planta piloto (malla 30/50).

En gráfico presentado en la Figura 5.37 se comparan los valores de *crush test* de las arenas recubiertas en función de la resina utilizada. Se observa que las dos resinas estudiadas producen mejoras similares en el *crush test*.

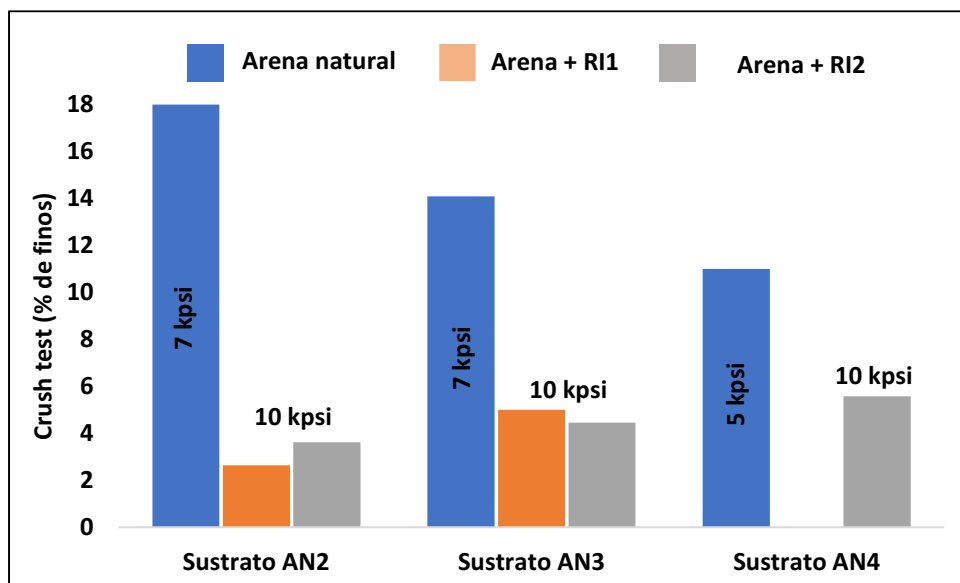


Figura 5.37. Gráfico comparativo. *Crush test* vs resina utilizada.

5.9.1.3 Distribución de tamaño y factores de forma de las arenas resinadas

En la Figura 5.38 se muestra un gráfico de las curvas de distribución granulométrica de las muestras evaluadas. En este caso, el gráfico corresponde a la arena natural AN3 recubierta con ambos tipos de resina y compuestos trazables, el cual es representativo de todas las muestras generadas. Al igual que para las muestras resinadas en laboratorio, se observa un leve corrimiento de la curva de distribución, hacia mayores tamaños de la arena resinada respecto a la arena sin resinar. Además, se observa que la granulometría de las muestras no se ve afectada por la adición de compuesto trazable ni por la resina utilizada.

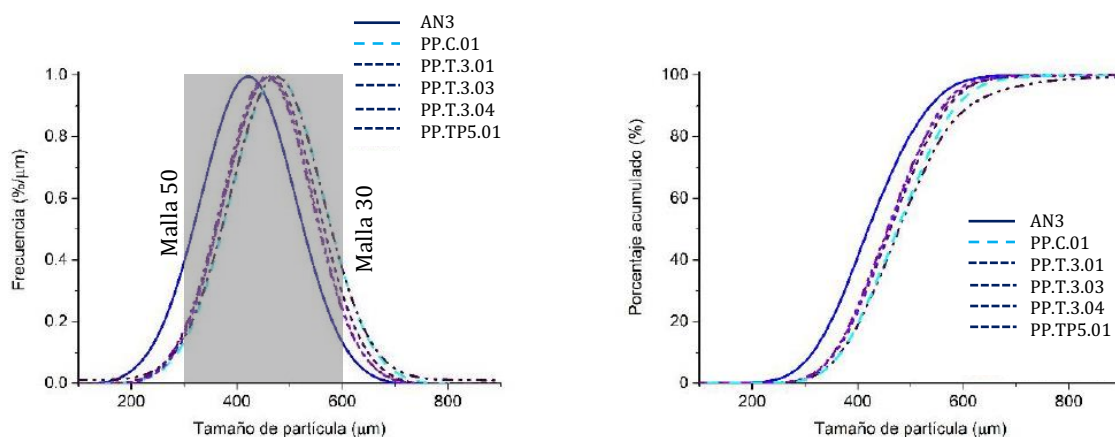


Figura 5.38. Curva de distribución granulométrica (izquierda) y curva acumulativa (derecha) de la arena sustrato y de las muestras de arena resinadas en planta piloto.

En la Tabla 5.21 se presentan los resultados de tamaño de partícula medio, esfericidad y redondez de las muestras evaluadas. Todas las muestras cumplen especificación bajo norma para esfericidad y redondez. No obstante, se observa que el proceso de resinado disminuye levemente la redondez del producto respecto a la arena de partida, aunque esto no afecta su performance.

Tabla 5.21. Diámetro medio, desviación standard y factores de forma obtenidos a partir de los ensayos de Camsizer efectuados sobre las muestras de arenas naturales AN2, AN3 y AN4 y sus correspondientes arenas resinadas, producidas en planta piloto.

Muestra	Tamaño medio $\pm \sigma$ (μm)	Esfericidad	Redondez
AN2	396 $\pm$ 72	0,9	0,6
AN1	461 $\pm$ 79	0,9	0,7
AN3	422 $\pm$ 89	0,9	0,6
AN4	395 $\pm$ 82	0,9	0,5
PP.A.1.01	445 $\pm$ 85	0,8	0,6
PP.A.3.01	474 $\pm$ 99	0,8	0,5
PP.C.1.01	476 $\pm$ 88	0,8	0,5
PP.C.3.01	481 $\pm$ 85	0,8	0,5
PP.B.1.01	450 $\pm$ 93	0,8	0,5
PP.T.3.01	488 $\pm$ 79	0,9	0,7
PP.T.3.02	446 $\pm$ 86	0,8	0,56
PP.T.3.05	450 $\pm$ 87	0,8	0,6
PP.T.5.03	453 $\pm$ 91	0,8	0,6
PP.T.3.03	475 $\pm$ 88	0,8	0,5
PP.T.3.04	457 $\pm$ 84	0,8	0,6
PP.T.5.01	464 $\pm$ 87	0,9	0,6
PP.T.5.02	460 $\pm$ 84	0,9	0,6

5.9.1.4 Observación en SEM de las arenas resinadas trazables

En la Figura 5.39 se presentan micrografías SEM de las arenas resinadas en planta piloto. La Figura 5.39a corresponde a arena AN1 recubierta de resina RI2, mientras que la Figura 5.39b corresponde a arena AN2 con la misma resina. En todas se observa un recubrimiento óptimo y una distribución uniforme del compuesto trazable (partículas con contraste más claro). La presencia de regiones sin recubrimiento o con recubrimiento muy delgado es despreciable.

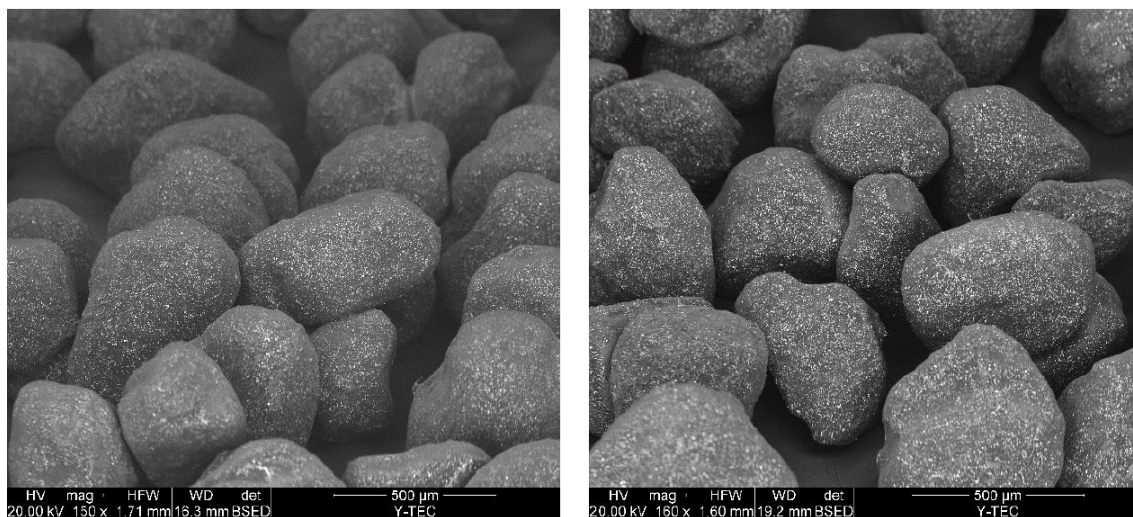


Figura 5.39. Imágenes SEM de muestras de arenas resinadas en planta piloto, con adición de Gd_2O_3 . Las muestras observadas son a) Arena AN1 y resina RI1 y, b) arena AN2 y resina RI2.

En la Figura 5.40 se muestran cortes transversales de las arenas resinadas. En términos generales se observa un recubrimiento más uniforme que en las arenas procesadas en laboratorio, esto puede atribuirse a la mayor eficiencia del proceso de resinado en planta piloto. En la Figura 5.40a se muestra una imagen general de un conjunto de granos y se observa que algunos granos poseen un espesor de recubrimiento mayor que otros. Sin embargo, en cada grano individual el recubrimiento se puede considerar mayormente uniforme. En la Figura 5.40b se muestra una imagen ampliada sobre el recubrimiento de resina con contraste invertido. En este caso el compuesto trazable corresponde a las partículas negras. Como se visualiza en la imagen, entre líneas discontinuas se delimita el recubrimiento de resina el cual oscila principalmente en el orden de 10 – 20 μm .

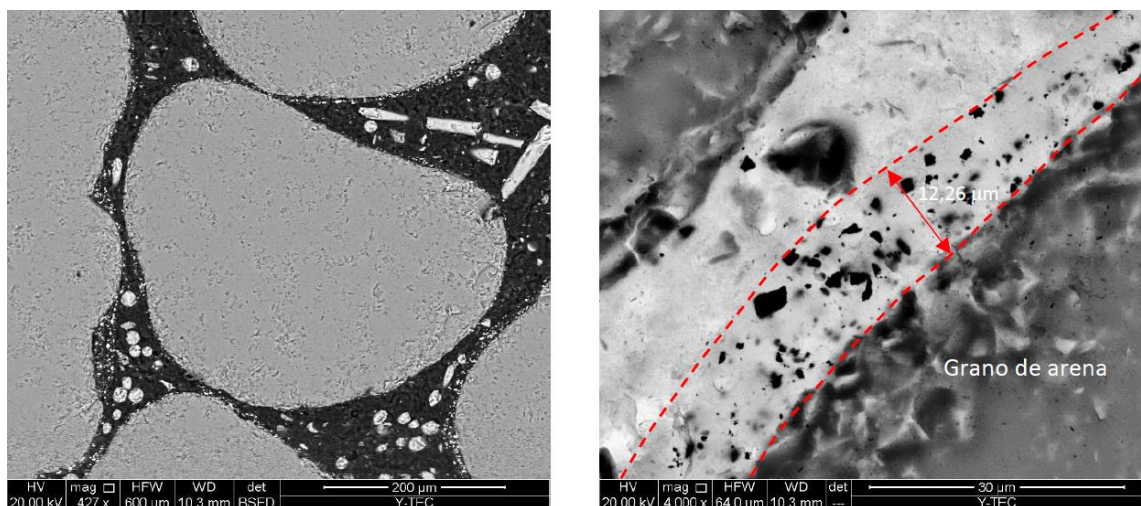


Figura 5.40. Sección transversal de las arenas resinadas en planta piloto. La muestra corresponde a arena AN1 con resina RI1. a) vista general y, b) ampliación del recubrimiento.

5.9.1.5 Eficiencia en la adición de Gd_2O_3

Las concentraciones de Gd_2O_3 medidas por ICP se muestran en la Tabla 5.22. En esta se observa un valor experimental inferior al teórico agregado, consistente con lo observado para el procesamiento en laboratorio. Como fue mencionado, esto se debe a ineficiencias del resinado, lo que lleva a pérdidas de los insumos en los descartes. Sin embargo, las pérdidas medidas oscilan alrededor de 4 % con un máximo de 8,2 %, significativamente más bajo que las pérdidas registradas para el resinado en laboratorio (22 %).

Tabla 5.22. Resultados de la medición de Gd_2O_3 de las distintas muestras de arenas resinadas. (* ver sección 5.5.1)

Muestra	LOI medido (%)	Gd_2O_3 adicionado (% p/p) (*)	Eficiencia en la adición de Gd_2O_3 (%)	Pérdida Gd_2O_3 (%)
PP.T.3.01	$3,3 \pm 0,1$	Gd_{med}	97	3
PP.T.3.02	$3,3 \pm 0,1$	Gd_{med}	97	3
PP.T.3.03	$3,3 \pm 0,1$	Gd_{med}	94	6
PP.T.3.04	$3,3 \pm 0,1$	Gd_{med}	100	0
PP.T.3.05	$3,3 \pm 0,1$	Gd_{med}	91	9
Promedio				4

5.9.1.6 Eficiencia en la adición de Sm_2O_3

En la Tabla 5.23 se muestra la eficiencia en las adiciones de óxido de samario agregado durante el proceso de recubrimiento y los valores medidos

experimentalmente en las muestras generadas. Al igual que en los casos anteriores, la concentración medida fue menor a la adicionada durante el resinado. De esta manera, durante el procesamiento se pierde aproximadamente un 22 % del óxido. Estos valores son similares a las pérdidas registradas para el resinado en laboratorio, aunque significativamente mayores que los observados para el resinado con Gd_2O_3 en planta piloto (Tabla 5.22). Esto se debe posiblemente a que adicionar mayor proporción de compuesto trazable dificulte su integración en la resina y, por lo tanto, tienda a concentrarse en las fracciones de descarte.

Tabla 5.23. Resultados de la medición de Sm_2O_3 sobre las muestras de agente de sostén resinado trazable. (* ver sección 5.6.1)

Muestra	LOI medido (%)	Adición teórica de Sm_2O_3 (% p/p) (*)	Eficiencia en la adición de Sm_2O_3 (%)	Pérdida Sm_2O_3
PP.T.5.01	$3,5 \pm 0,1$	Sm_{med}	80	20
PP.T.5.02	$3,5 \pm 0,1$	Sm_{med}	76	24
Promedio				22

De aquí en adelante, se continuará el desarrollo utilizando Gd_2O_3 debido a la superior sección eficaz del Gd sobre el Sm. Asimismo, las pérdidas producidas durante el resinado con Gd son aceptables.

5.9.1.7 Ensayos de conductividad

En la Figura 5.41 se muestran los resultados de conductividad, ensayados sobre muestras seleccionadas. Si bien todas las muestras generadas cumplieron las especificaciones recomendadas por norma, para este ensayo se eligieron aquellas muestras con mejores valores.

La tasa de pérdida de conductividad de las muestras de AS resinado es más lenta que la de las arenas naturales, como se observó para los AS resinados en laboratorio (sección 5.8.1.10), y adicionalmente, es independiente del agregado de compuesto trazable al recubrimiento. Los valores de conductividad a altos esfuerzos de cierre de los AS resinados son mayores en comparación con las arenas de partida, debido a la presencia del recubrimiento de resina.

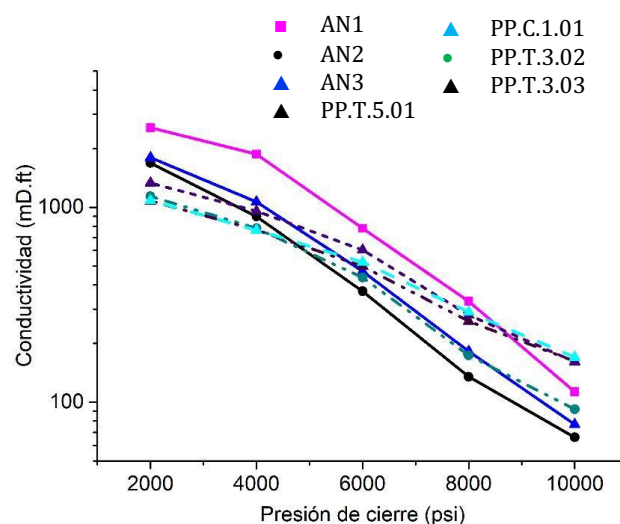


Figura 5.41. Comparación de la conductividad de una arena resinada trazable con gadolinio (malla 30/50) y la conductividad de la muestra de arena blanca AN1 30/50, para una carga de 2 lb/ft².

5.9.2. Agentes de sostén cerámicos resinados trazables, malla 30/50, producidos en planta piloto

Luego del procesamiento en laboratorio utilizando sustrato cerámico, se realizó un resinado en planta piloto. El resinado se efectuó utilizando como sustrato el cerámico comercial importado #30/50 evaluado durante el resinado en laboratorio (ASC1, descrito en el capítulo 4). El fundamento de realizar un único resinado, además de dificultades en tiempos debido a la pandemia COVID 19, es que en las instancias previas ya se generó el conocimiento técnico apropiado en cuanto al efecto de los distintos parámetros sobre la operación de resinado, sumado a que la elevada esfericidad de este sustrato favorece una operación más eficiente. El objeto de esta producción es monitorear el mismo procedimiento, pero utilizando un sustrato cerámico y, de ser necesario, se realizarían más producciones en esta escala.

Las especificaciones de la muestra se presentan en la Tabla 5.24. Se observa que el agente de sostén resinado cumple ampliamente con especificaciones por norma.

Tabla 5.24. resultados de caracterización del agente de sostén resinado en planta piloto. (* ver sección 5.5.1)

Muestra	Batch (kg)	Adición teórica Gd ₂ O ₃ (% p/p) (*)	LOI teórico (%)	R (%)	Densidad bulk (g/cm ³)	Eficiencia LOI (%)	Crush a 12kpsi (% finos)
PP.T.9.01	15,5	Gd _{med}	2	91	1,66 ± 0,01	94	1,6 ± 0,1

Para evaluar el rendimiento del proceso en función de las especificaciones del producto se recolectaron datos de distintas muestras que fueron producidas en laboratorio y planta piloto (PP). Se observó que los mayores rendimientos, tanto en laboratorio como en PP, se dan en las muestras con el LOI más bajos, con rendimientos de 83 % y 91 %, en laboratorio y planta PP, respectivamente. También, como se mencionó anteriormente, el rendimiento es mayor cuando aumentan volúmenes productivos. Por último, se observa un mayor rendimiento cuando se resinan sustratos cerámicos (mayor esfericidad y redondez). En conclusión, los tres factores mencionados anteriormente (proporción de resina adicionada, volumen de procesamiento y parámetros de forma del sustrato) son los que presentan mayor impacto en el rendimiento del proceso. La tendencia mencionada se puede visualizar en la Figura 5.42.

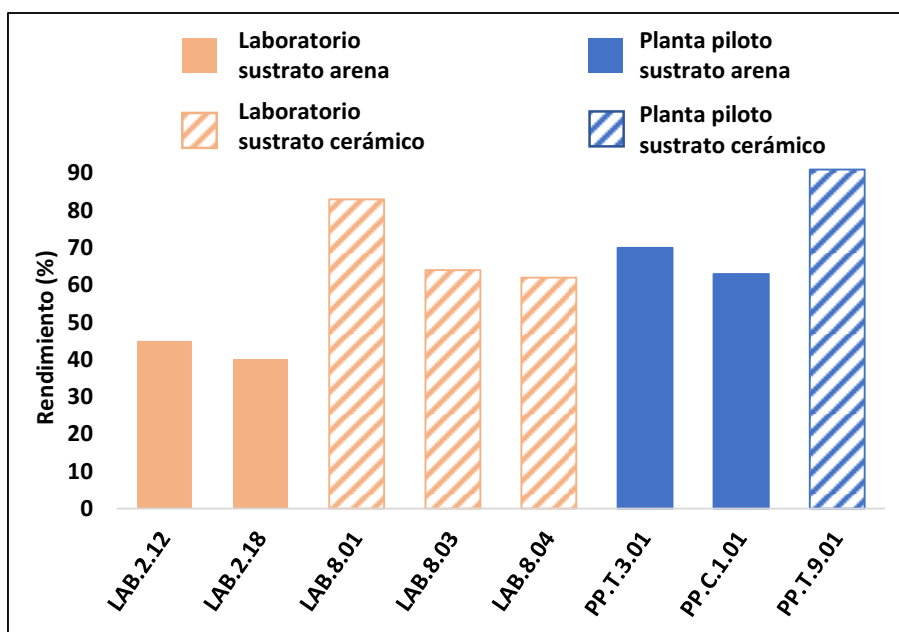


Figura 5.42. Rendimiento de la operación de resinado de AS. Gráfico comparativo entre tipo de sustrato y escala de laboratorio y planta piloto.

5.9.2.1 Eficiencia en la adición de Gd_2O_3

En la Tabla 5.25 se presenta una comparación de los resultados del análisis de Gd_2O_3 en los AS cerámicos resinados en laboratorio y PP. Los valores medidos muestran las mismas tendencias que las demás muestras analizadas hasta el momento. No obstante, la muestra procesada en PP presenta una anomalía en la pérdida de Gd_2O_3 (17 %) ya que es significativamente mayor con respecto a los obtenidos en el resto

de las muestras procesadas en PP. Debido a la pandemia COVID19 y al avance constante del proyecto dentro de la empresa, no fue posible generar más muestras para estudiar este comportamiento. Sin embargo, es probable que esto se deba simplemente a un comportamiento anómalo de la operación. Además, la concentración medida se encuentra en un valor significativamente superior al mínimo admisible, evaluado mediante el estudio por simulación computacional.

Tabla 5.25. Eficiencia en la adición de Gd_2O_3 para AS cerámico resinados en laboratorio y planta piloto. (* ver sección 5.5.1)

Muestra	LOI medido (% p/p)	Adición teórica de Gd_2O_3 (% p/p) (*)	Eficiencia en la adición de Gd_2O_3 (%)	Pérdida Gd_2O_3 (%)
LAB.C.01	$1,7 \pm 0,1$	Gd_{med}	90	10
LAB.C.02	$2,0 \pm 0,1$	Gd_{med}	80	20
LAB.C.03	$2,4 \pm 0,1$	Gd_{med}	-	-
LAB.C.04	$2,5 \pm 0,1$	Gd_{max}	82	18
PP.T.9.01	$1,9 \pm 0,1$	Gd_{med}	83	17

5.9.2.2 Observación en SEM de los agentes de sostén cerámicos resinados trazables

En la Figura 5.43 se muestran imágenes SEM de la muestra PP.T.9.01 generada a partir del sustrato cerámico comercial #30/50. Se observa un recubrimiento de resina y una distribución del compuesto trazable óptimos, tanto en la vista general (imagen izquierda) como en el corte transversal (imagen derecha). Al igual que en las muestras generadas en instancias anteriores, pueden aparecer granos aislados cuyo recubrimiento es regular. Sin embargo, la frecuencia de estos es despreciable.

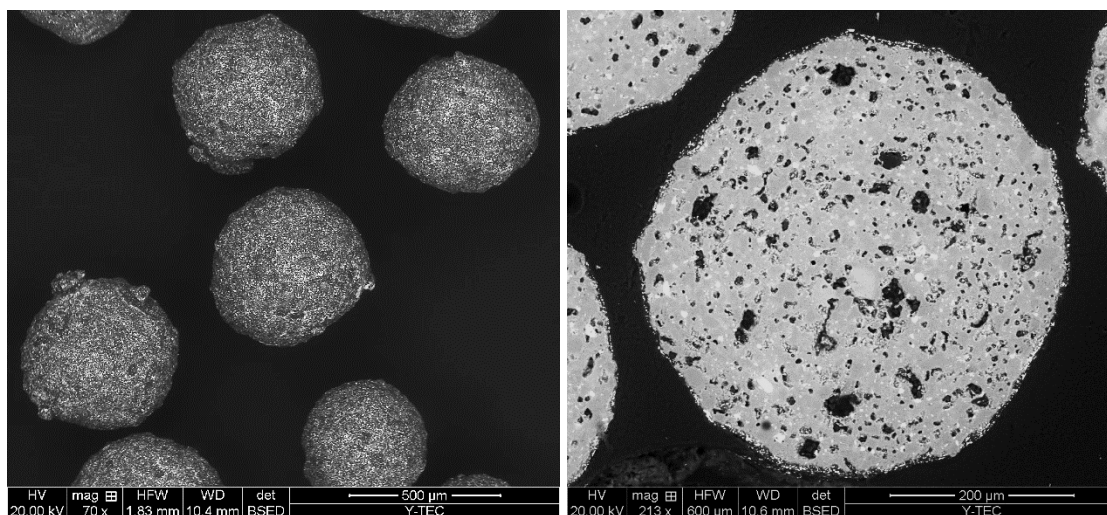


Figura 5.43. Imágenes SEM de los AS cerámicos resinados en laboratorio con adición de compuesto trazable. vista superior (izquierda) y, corte transversal (derecha).

5.9.2.3 Ensayo de conductividad del agente de sostén cerámico resinado trazable

La Figura 5.44 muestra la conductividad de los AS frente al esfuerzo de cierre efectivo. Las muestras evaluadas fueron el sustrato cerámico comercial, y el mismo sustrato resinado y adicionado con óxido de gadolinio (PP.T.9.01). En la misma Figura se muestran las curvas de conductividad de arenas naturales nacionales y arenas resinadas trazables mencionadas en las secciones anteriores. Se observa que la curva de conductividad del AS cerámico resinado trazable se encuentra por debajo de la curva del AS cerámico comercial. Este comportamiento podría asociarse a la deformación plástica de la resina en el recubrimiento debido a las altas presiones, generando un empaquetamiento más compacto y provocando que parte de los canales del pack se vean reducidos.

El comportamiento observado difiere de aquel obtenido para las arenas resinadas, en donde se observa un aumento en la conductividad para presiones altas. En el caso de las arenas resinadas, el recubrimiento polimérico retiene los finos generados por la rotura de la arena sustrato durante la aplicación de la tensión de cierre, por lo tanto, evita la migración de finos y la pérdida de conductividad.

En conclusión, hay una competencia entre dos efectos producidos por la resina: encapsular y retener los finos generados (mejorando la conductividad) y bloquear los canales debido a su deformación plástica (disminuyendo la conductividad).

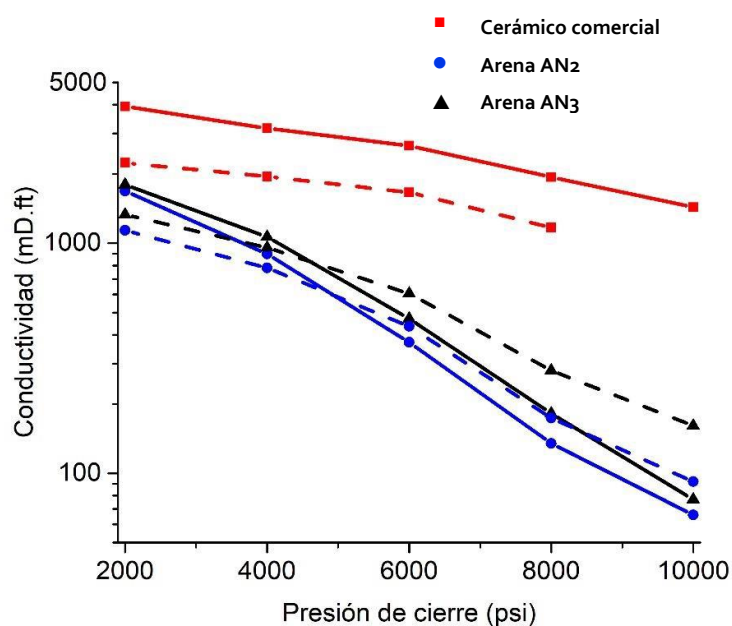


Figura 5.44. Comparación de la conductividad del AS cerámico comercial #30/50 (ASC1) y arenas naturales con y sin resinar para una carga de 2 lb/ft².

5.9.3. Arena natural resinada malla 30/70 con adición de Gd₂O₃

Se utilizó como sustrato una arena natural 30/70 denominada AN5, la cual fue descrita en el capítulo 4 caracterizada en la sección 5.8.3.

Se efectuaron un total de 7 resinados en PP, con LOI teórico menor a 4%. Se fabricaron AS resinados convencionales (sin adición de compuesto trazable) y AS resinados trazables. En la Tabla 5.26 se presenta un resumen de los parámetros utilizados para cada procesamiento.

Tabla 5.26. Parámetros de procesamiento de para el resinado de arenas #30/70 en planta piloto. (* ver sección 5.5.1).

MUESTRA	PP.T.7.01	PP.T.7.02	PP.T.7.03	PP.T.7.04	PP.T.7.05	PP.T.7.06	PP.T.7.08
Acondicionamiento	NO	SI	NO	NO	NO	SI	NO
Resina	RI	RI	RI	RI	RI	RI	RI
LOI teórico (%)	3	3	3	3	3	3	3,5
Adición teórica de Gd ₂ O ₃ (% p/p del AS) (*)	0	0	Gd _{med}	0	Gd _{med}	Gd _{med}	Gd _{med}

En la Figura 5.45 se grafica el rendimiento de la operación de resinado para los distintos *batches*. En la misma se observa que, en todos los casos, el rendimiento fue superior a 65 %, con una media de 78,5 %.

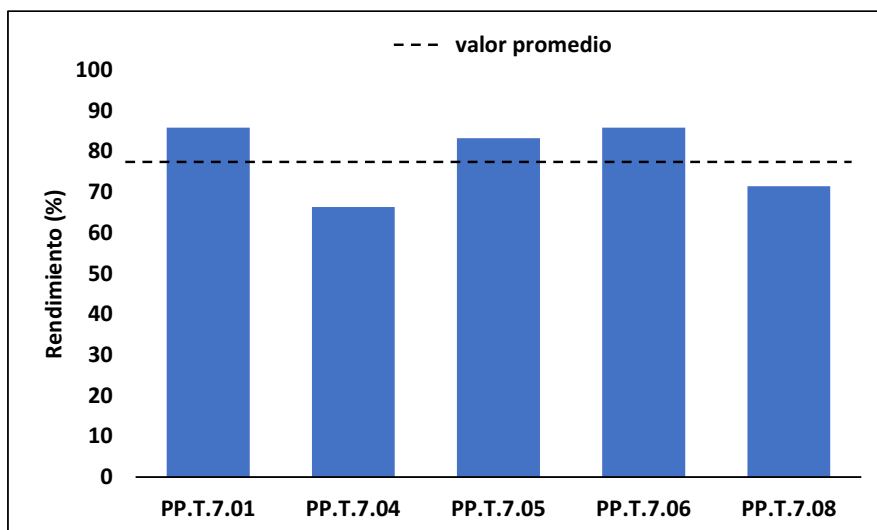


Figura 5.45. Rendimiento de la operación de resinado para las distintas muestras de AS malla 30/70 resinados en planta piloto.

En la Figura 5.46 se presentan los resultados de densidad *bulk* de las muestras generadas. En la misma se observa que todos los valores oscilan entre 1,45 y 1,47 g/cm³. Estos resultados son mayores y más uniformes que los obtenidos durante el resinado de arenas de malla 30/70 en laboratorio (sección 5.8.3), siendo consistente con los que se esperaba para esta escala del desarrollo.

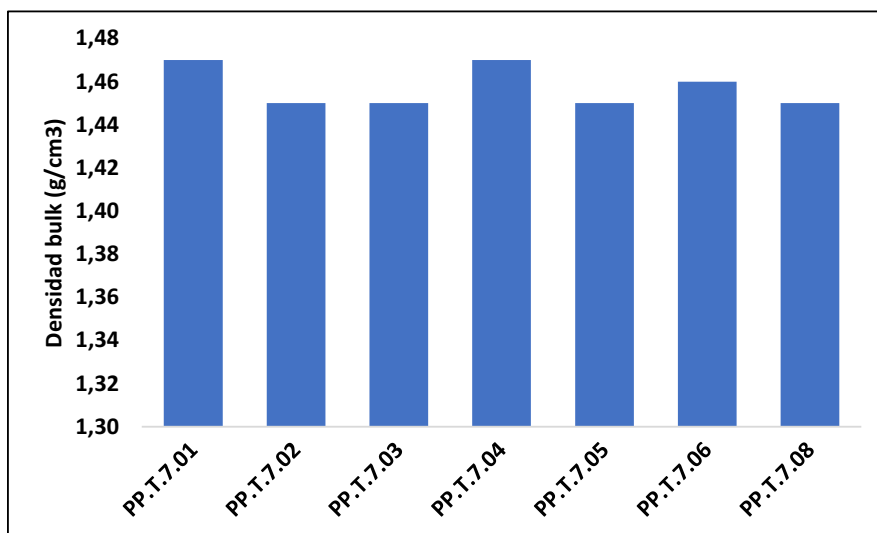


Figura 5.46. Densidad *bulk* de las muestras de AS malla 30/70 resinadas en laboratorio.

Respecto a las mediciones de LOI experimental dieron el mismo valor que el LOI teórico para todas las muestras, indicando una eficiencia optima en la adición de la resina. No obstante, como se mostró en la Figura 5.45, el rendimiento medio fue de

78,5 %. Esto quiere decir que, si bien se generaron descartes durante la operación, los aditivos se distribuyeron equitativamente entre la fracción en especificación y la fracción descarte.

Además, los valores de *crush test* a 10 kpsi, y los valores de esfericidad y redondez de todas las muestras cumplieron ampliamente con la especificación por norma.

En la Figura 5.47 se muestran a modo de ejemplo, las fotografías obtenidas en lupa, de una de las muestras de arena resinada obtenida en planta piloto. Como puede observarse todavía se encuentran algunos granos pegados. Sin embargo, estos ya no forman grandes aglomerados.

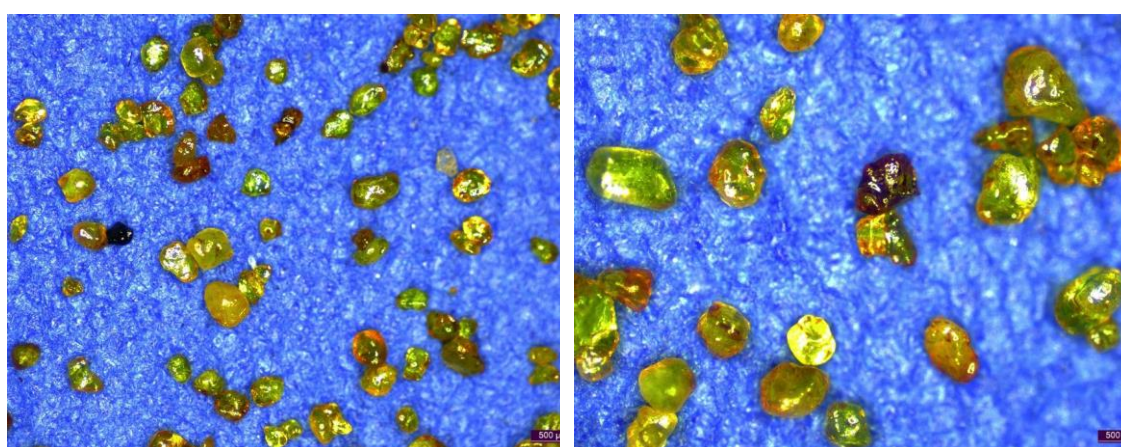


Figura 5.47. Imágenes en lupa con distinta magnificación de las arenas #30/70 resinadas en planta piloto.

En la Tabla 5.27 se muestra la eficiencia en la adición del compuesto trazable. Se observa que a escala planta piloto la eficiencia promedio en la incorporación de óxido de gadolinio al AS es de 90 %, es decir, se pierde en promedio el 10 % del óxido adicionado durante el proceso de producción. Por otro lado, la eficiencia en la incorporación del compuesto trazable en planta piloto, es mayor que en escala laboratorio. Se espera mantener esta tendencia al realizar el escalado industrial.

Tabla 5.27. Eficiencia en la adición de Gd_2O_3 de las muestras de arena #30/70 resinadas en planta piloto. (* ver sección 5.5.1).

Muestra	Acondicionamiento	LOI Teórico (%)	Gd_2O_3 adicionado (%p/p) (*)	Eficiencia adición del Gd_2O_3 (%)
PP.7.03	NO	3	Gd_{med}	90
PP.7.05	NO	3	Gd_{med}	93
PP.7.06	SI	3	Gd_{med}	94
PP.7.08	NO	3,5	Gd_{med}	96

En la Figura 5.48 se muestran imágenes de AS trazables obtenidos a escala de planta piloto y una imagen comparativa del producto análogo obtenido en laboratorio. En el set completo de imágenes se observó que tanto el grado de recubrimiento como la distribución de óxido de gadolinio presentan mejoras en comparación con los AS de iguales características, pero resinados en laboratorio. A pesar de que ambas muestras presentan un buen recubrimiento, en la muestra obtenida en planta piloto se observan menos regiones con falta de resina o falta del compuesto trazable. Se espera que esta tendencia continúe al pasar a la etapa de escalado industrial.

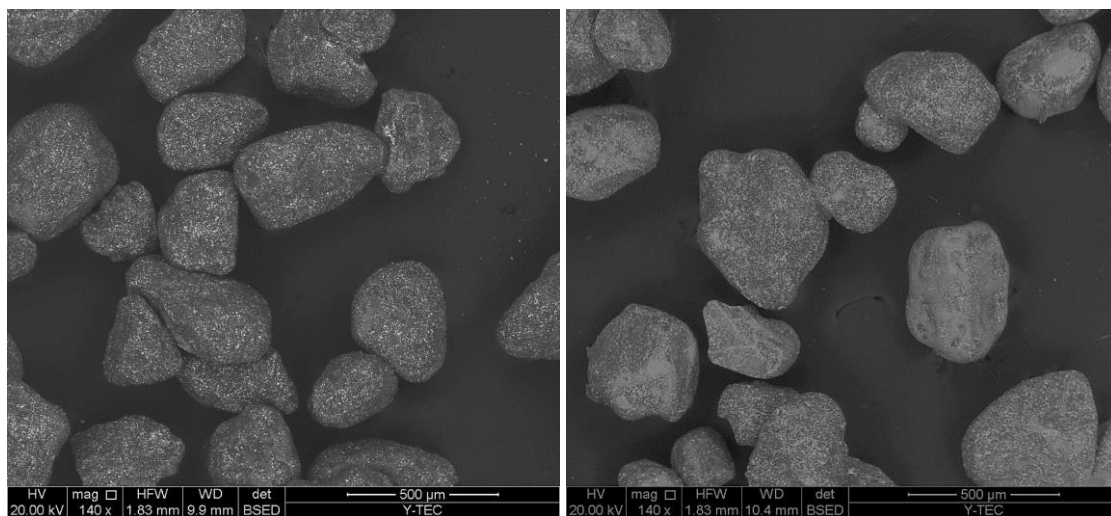


Figura 5.48. Imagen SEM de arenas resinadas malla #30/70 con adición de compuesto trazable generada en: izquierda) planta piloto y, derecha) laboratorio.

La Figura 5.49 muestra la sección transversal de un grano de AS trazable, producido en planta piloto, empleando diferentes contrastes. Las partículas de óxido de gadolinio se pueden observar en la imagen (a) como puntos brillantes y en la imagen (b) como puntos oscuros. La diferencia entre ambas imágenes solo se debe a cambios en el contraste elegido para obtener una mejor visualización de la misma. Como se observa, la distribución del óxido es uniforme en toda la capa de resina. Su espesor se encuentra en el orden de los 10-15 μm , con algunas regiones donde se pueden exceder estos límites.

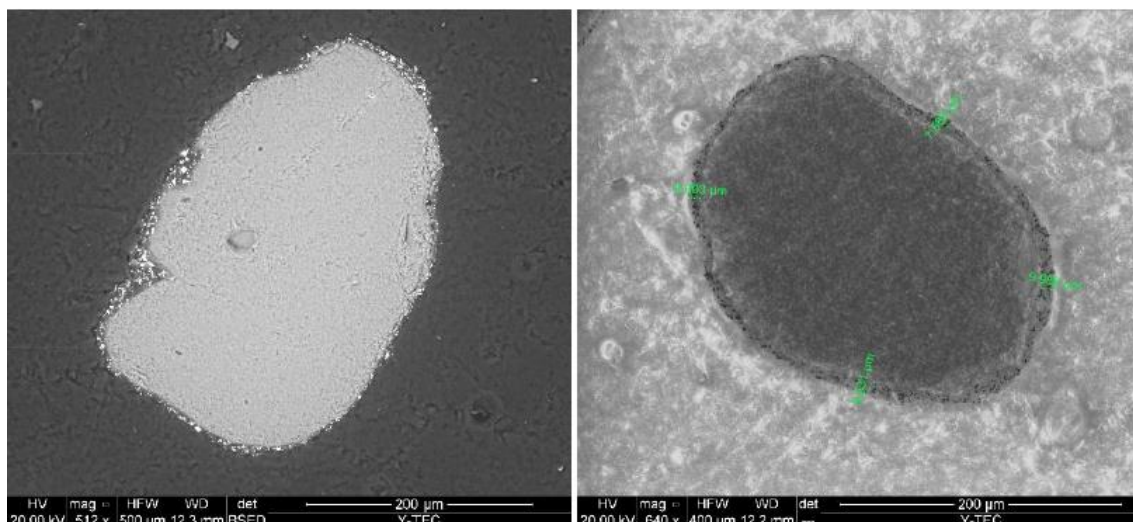


Figura 5.49. Imágenes SEM, corte transversal de granos de arenas resinadas en planta piloto. a) vista de un grano individual con su recubrimiento y compuesto trazable. b) imagen con contraste invertido, medición del espesor de recubrimiento en distintas regiones.

En la Figura 5.50 se muestran cortes transversales del AS. Se observa que en las regiones cóncavas hay cierta tendencia a acumularse resina y compuesto trazable. Por otro lado, en términos generales se observa que, en los puntos angulosos, el recubrimiento de resina se torna delgado o nulo. Esto es consistente con lo observado en la Figura 5.30.

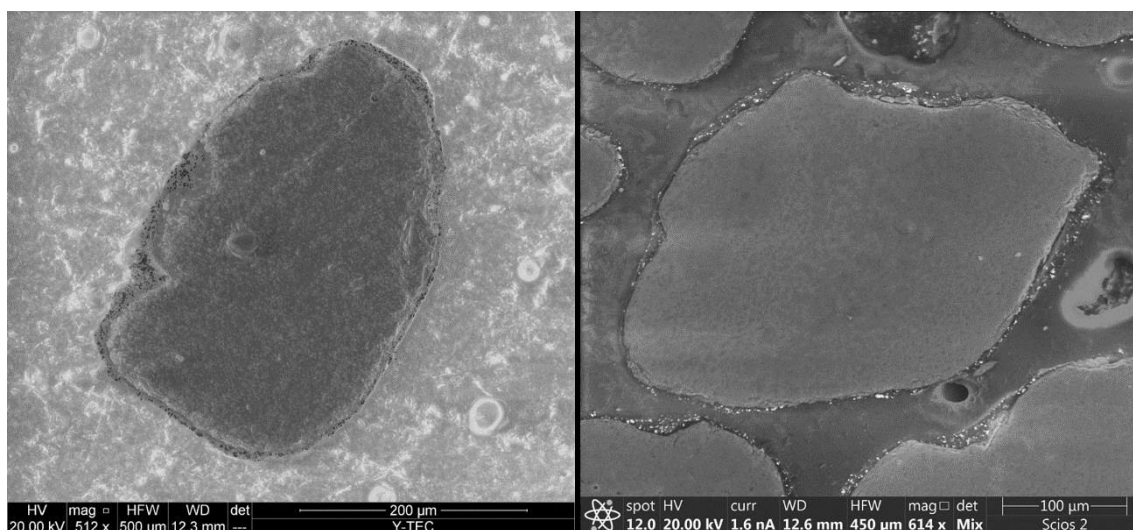


Figura 5.50. Imágenes SEM de cortes transversales de las arenas resinadas en planta piloto.

5.10. Evaluación de la performance del recubrimiento mediante pruebas de envejecimiento y de fricción

5.10.1. Resultados de las pruebas de envejecimiento

El set de datos obtenidos de los ensayos de LOI luego de las distintas pruebas de envejecimiento se muestran en la Figura 5.51. En la misma se observa que ninguna de las condiciones evaluadas genera pérdidas significativas del recubrimiento de resina en los agentes de sostén, sino que, al contrario, en algunos casos se observa un leve incremento en el LOI luego de los ensayos de envejecimiento. Esto podría deberse a la incorporación de humedad y algún material calcinable en el recubrimiento debido a los tratamientos mencionados.

Los resultados muestran que los entornos químicos estudiados, a temperatura similar a las de reservorio, no producen cambios significativos sobre los recubrimientos de resina de los AS evaluados.

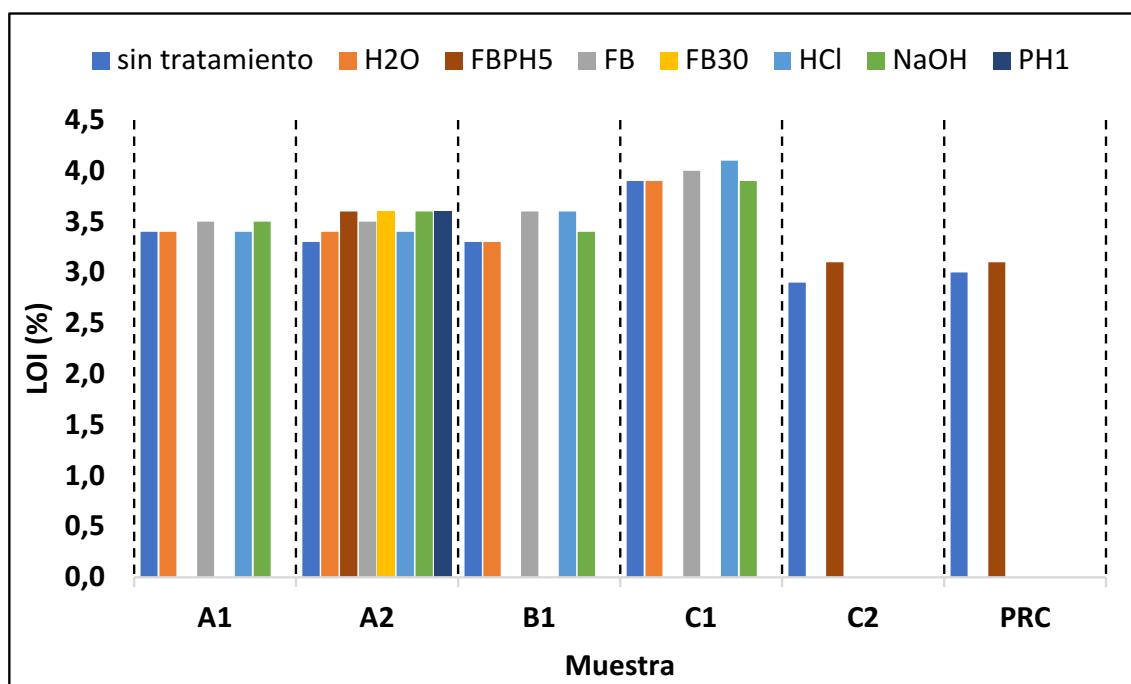


Figura 5.51. Resultados de ensayos de LOI efectuados para las distintas muestras tratadas en las pruebas de envejecimiento.

Los resultados de *crush test* que se reportan en la Figura 5.52 muestran que todos los valores se encuentran por debajo del límite de 10 % de finos establecido por especificación técnica. No se observa una tendencia en la variación de dichos valores en función del tratamiento realizado. Por lo tanto, ninguna de las condiciones

estudiadas afecta de forma significativa la resistencia a la rotura de los agentes de sostén resinados.

Por otro lado, se observa que las muestras B1 y PRC presentan una resistencia superior al de las demás muestras. Esto es esperable ya que ambos agentes de sostén fueron producidos a partir de arenas naturales de calidad premium.

Las muestras C1 y C2 corresponden a AS resinados, de malla #30/70, recubiertos con resinas RI y RN, respectivamente. Ambas fueron producidas a partir del sustrato AN5. Se observa una resistencia a la rotura ligeramente superior en la muestra producida con la resina nacional y, además, ante un envejecimiento en entorno químico similar al del pozo, las dos muestras presentan una estabilidad similar. Estos resultados complementan el estudio térmico efectuado sobre ambas resinas en las secciones 4.3.3 y 4.3.4 y demuestran nuevamente la factibilidad de utilizar la resina nacional en agentes de sostén.

Finalmente, se observa cierta dispersión en los resultados, por lo que no se puede establecer una tendencia en el comportamiento del AS en función del entorno químico de envejecimiento. Sin embargo, esta información es útil para determinar que los AS cumplen con las condiciones de resistencia mecánica, establecidas por norma, luego de cada tratamiento.

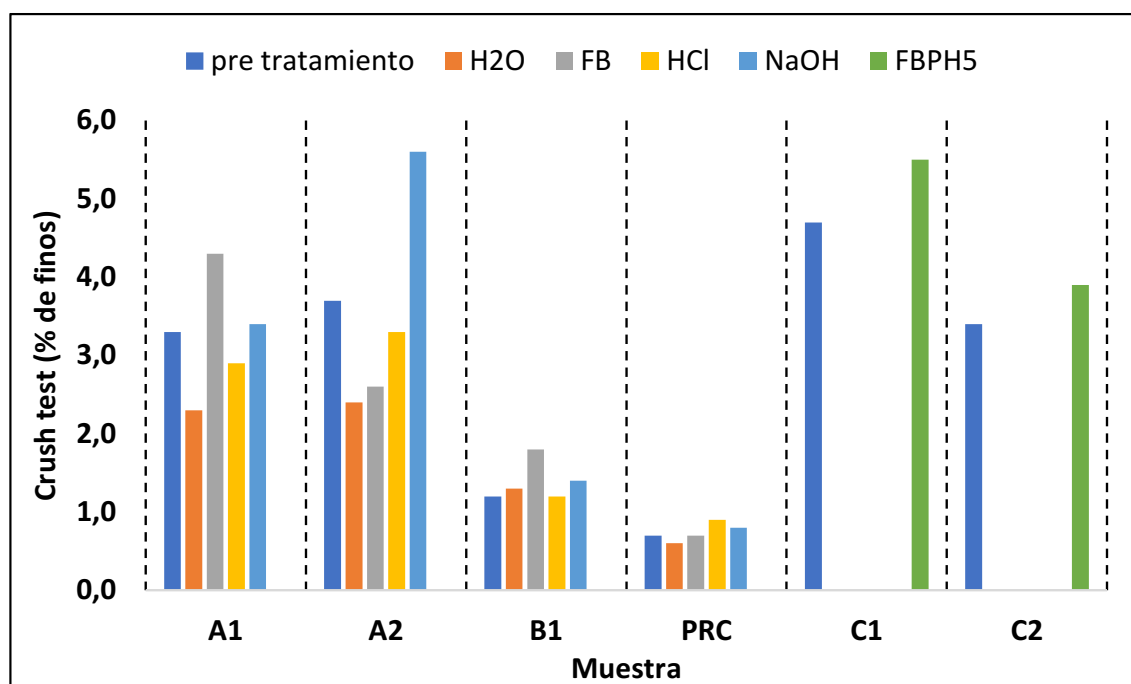


Figura 5.52. Resultados de los ensayos de *crush test* efectuados para las distintas muestras tratadas en las pruebas de envejecimiento.

En las Figuras 5.53 y 5.54 se muestran imágenes SEM luego de los distintos procesos de envejecimiento de las muestras A1 y PRC, respectivamente. Vale destacar que estas dos muestras no tienen compuesto trazable en su composición, por lo que en este caso se pretende evaluar exclusivamente el recubrimiento de resina. Si bien estos procesos generan distintos entornos químicos de salinidad y pH sobre los AS, ninguno presentó cambios cualitativos evidentes sobre el recubrimiento, mostrando elevada estabilidad química frente a las condiciones evaluadas.

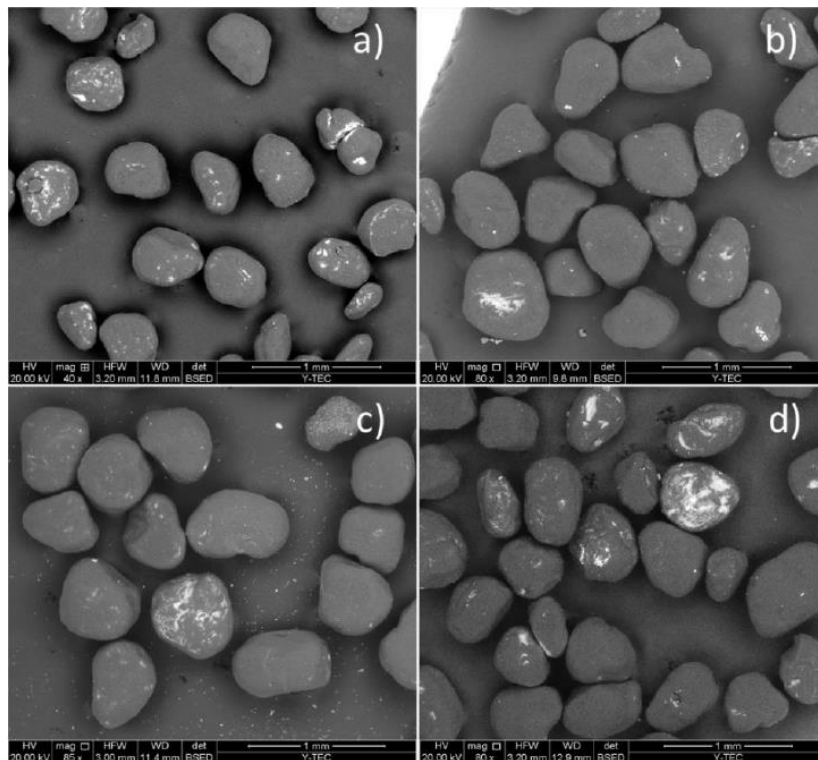


Figura 5.53. Micrografías SEM de la muestra PRC (AS comercial) luego de distintas pruebas de envejecimiento. a) sin tratamiento, b) H₂O, c) agua de *flowback* (FB) y, d) HCl.

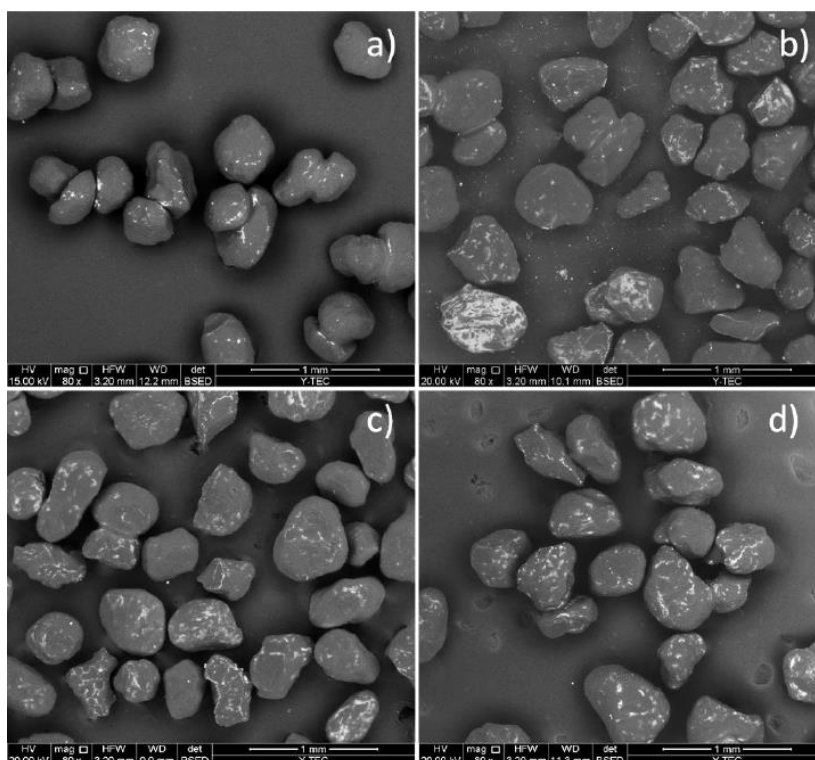


Figura 5.54. Micrografías SEM de la muestra A1 luego de distintas pruebas de envejecimiento. a) sin tratamiento, b) H₂O, c) agua de *flowback* (FB) y, d) HCl.

Las observaciones correspondientes a los distintos procesos de envejecimiento sobre las muestras A2 y B1 (con compuesto trazable en su composición) se muestran en las Figuras 5.55 y 5.56, respectivamente. En todas las imágenes se observa la distribución homogénea del material trazable y no se observaron erosiones en el recubrimiento, mostrando nuevamente la alta resistencia de la resina frente a estas condiciones y, además, una buena fijación y estabilidad del Gd₂O₃ en el recubrimiento.

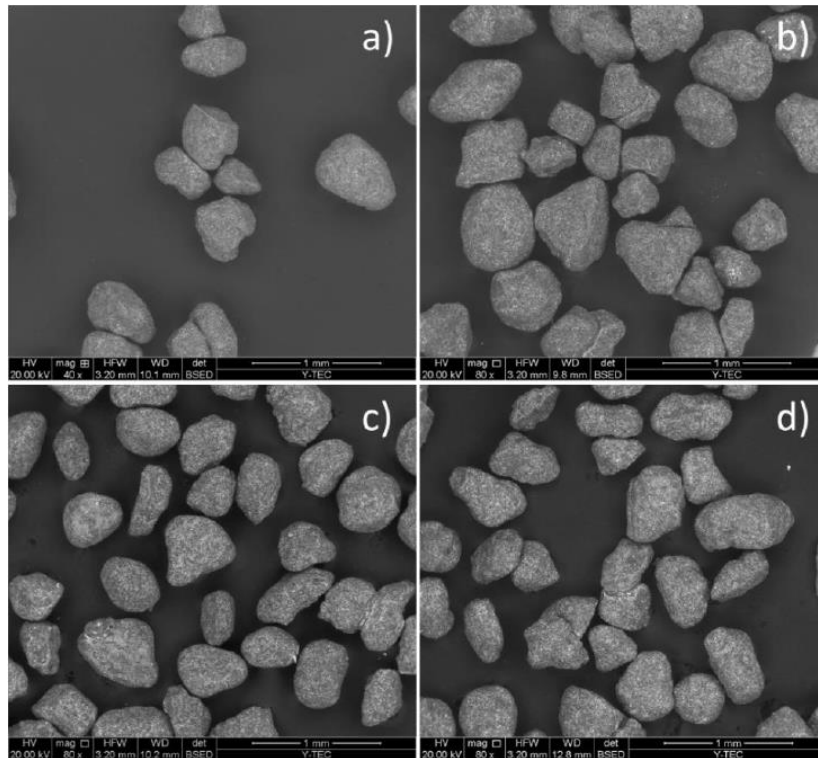


Figura 5.55. Micrografías SEM de la muestra A2 luego de distintas pruebas de envejecimiento. a) sin tratamiento, b) H₂O, c) agua de *flowback* (FB) y, d) HCl.

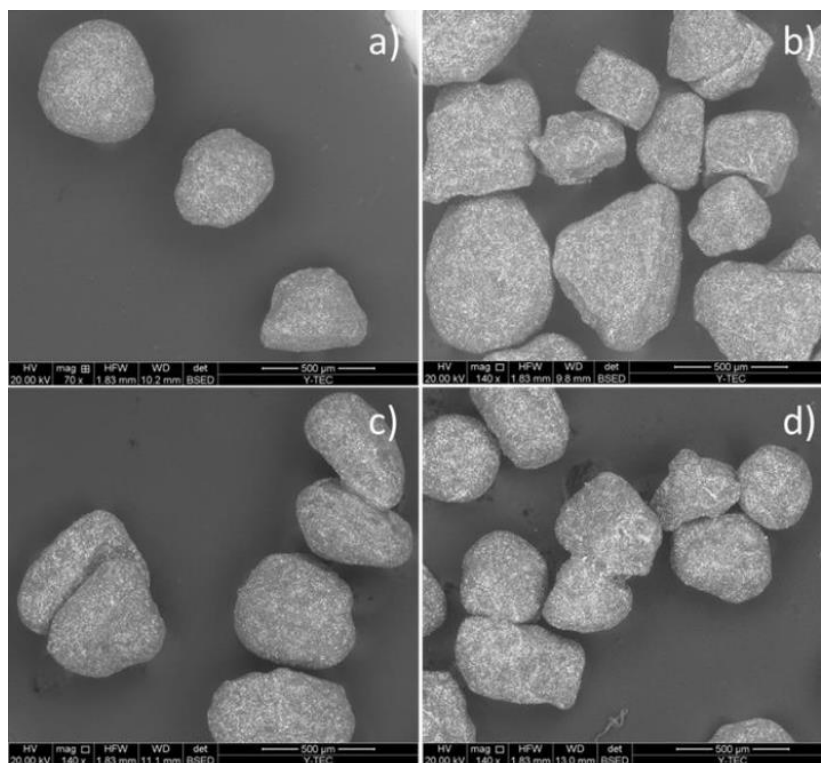


Figura 5.56. Micrografías SEM de la muestra B1 luego de distintas pruebas de envejecimiento. a) sin tratamiento, b) H₂O, c) agua de *flowback* (FB) y, d) HCl.

En la Figura 5.57 se muestran micrografías tomadas de la muestra A2 luego de un envejecimiento en agua de *flowback* durante el tiempo de un mes. Estas imágenes muestran que a tiempos prolongados de permanencia en condiciones químicas semejantes a las de pozo, tanto el recubrimiento de resina como el material trazable presentan una excelente estabilidad química.

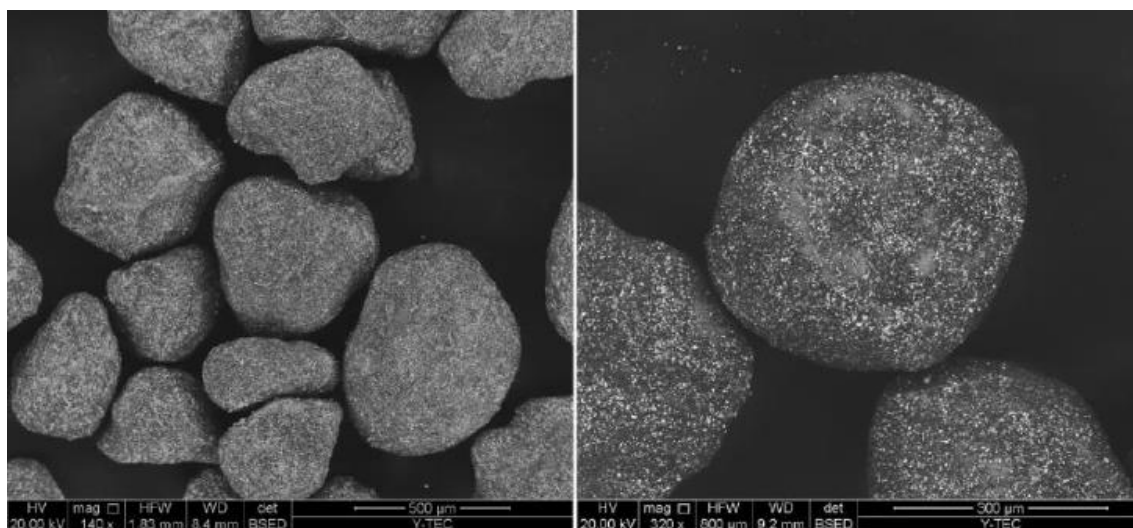


Figura 5.57. Imágenes SEM de la muestra A2 luego de una prueba de envejecimiento en agua de *flowback* durante un tiempo de un mes (FB30).

En las imágenes SEM de la Figura 5.58 se observa la muestra A2 luego de ser sometida a las condiciones más severas entre las evaluadas (buffer de pH1). Los daños causados a los AS por este tratamiento son esperables, debido a que el alto poder corrosivo de este medio es suficiente para interactuar químicamente con la resina entrecruzada, provocando desprendimientos del recubrimiento en algunos granos (Figura 5.58 a y b). Sin embargo, solo se produce una erosión parcial del recubrimiento y se siguen observando granos completamente intactos, demostrando nuevamente una estabilidad satisfactoria de la resina ante entornos químicos severos.

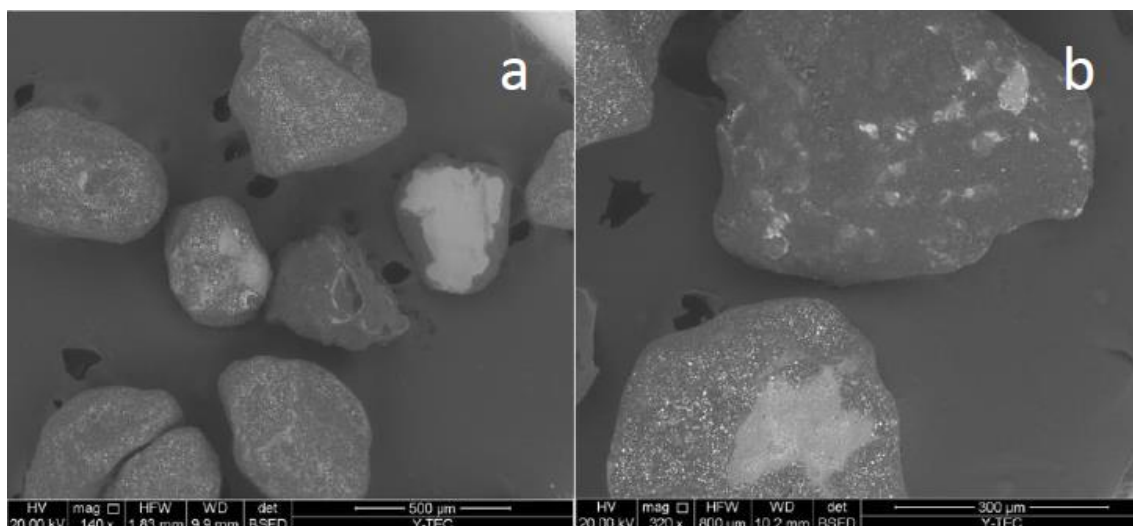


Figura 5.58. Imágenes SEM de la muestra A2 luego de una prueba de envejecimiento en un buffer de pH=1 (FBPH1).

En las Figuras 5.59 y 5.60 se observan micrografías de las muestras C1 y C2, recubiertas con resinas RI y RN, respectivamente. Ambas imágenes fueron tomadas luego de su envejecimiento en agua de *flowback* con buffer de pH=5 (entorno químico similar al de pozo). Si bien en algunas regiones de los granos se observa desprendimiento del recubrimiento, su proporción es despreciable.

En las imágenes se observa que los AS recubiertos con ambas resinas presentan una estabilidad similar ante estas condiciones, siendo consistente con lo observado en los ensayos de *crush test*. Estos resultados demuestran nuevamente la performance de la resina nacional para su uso en agentes de sostén resinados.

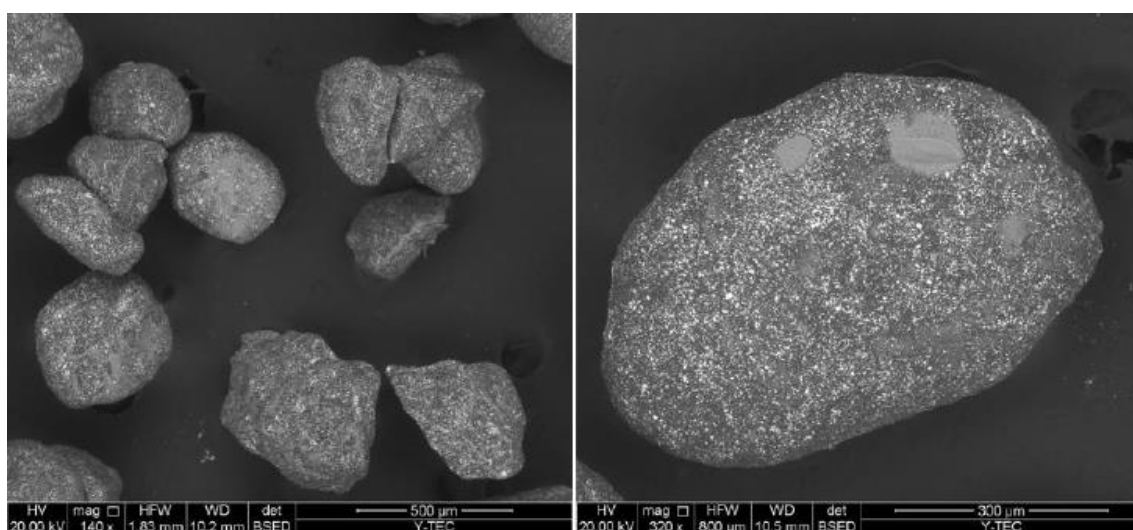


Figura 5.59. Imágenes SEM de la muestra C1 luego de una prueba de envejecimiento en agua de *flowback* con un buffer de pH = 5 (FBPH5).

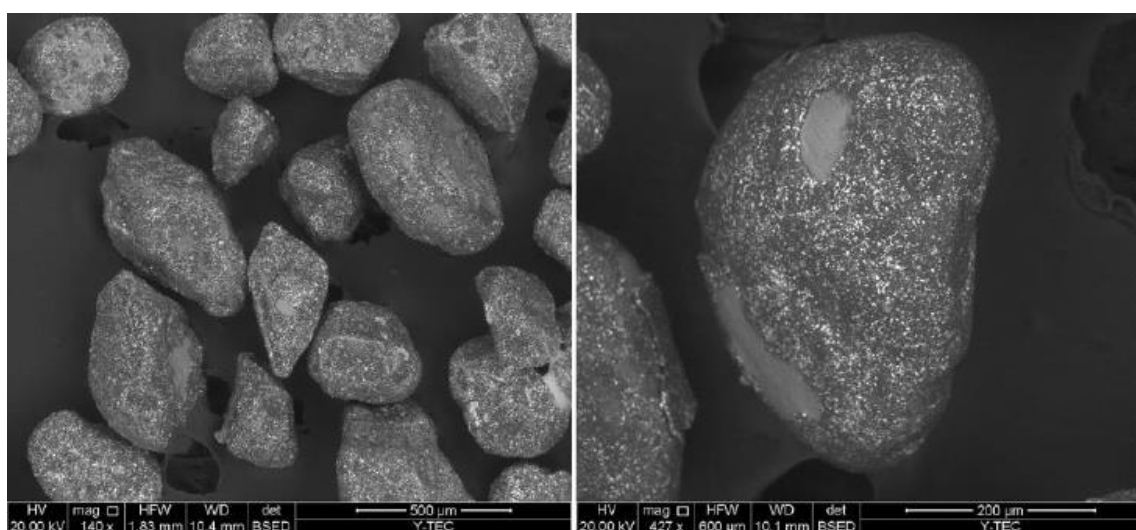


Figura 5.60. Imágenes SEM de la muestra C2 luego de una prueba de envejecimiento en agua de *flowback* con un buffer de pH = 5 (FBPH5).

En la Tabla 5.28 se muestran los resultados de la cuantificación de Gd_2O_3 en los AS y del Gd elemental en el líquido remanente luego de los ensayos de envejecimiento. Se observa que la situación de mayor disminución en el Gd_2O_3 se da en la condición de pH1 con aproximadamente un 12 %. Los ensayos efectuados en agua de *flowback* (FBPH5) muestran pérdidas del óxido inferiores al 4 % sobre el total de Gd_2O_3 en el AS. No obstante, para una adición teórica Gd_{med} del óxido en el AS, a pesar de las pérdidas mencionadas, el AS aun contendrá una concentración del óxido superior a la cota mínima determinada en el capítulo 2.

Tabla 5.28. Resultados de la concentración de Gd_2O_3 medida por ICP. (*) pérdidas de Gd_2O_3 respecto del óxido total adicionado al AS. (* ver sección 5.5.1).

Muestra	Condición	Concentración de Gd_2O_3 en el AS (% p/p) (*)	Gd en líquido remanente (ppm)	Pérdida de Gd_2O_3 en el AS* (%)
A2	HCl	Gd_{med}	<100	<1
A2	FBPH5	Gd_{med}	<800	<10
A2	PH1	Gd_{med}	<1000	<12
C1	FBPH5	Gd_{med}	<350	<4
C2	FBPH5	Gd_{med}	<350	<4

5.10.2. Resultados de las pruebas de fricción

Micrografías representativas tomadas de las muestras sometidas a un proceso de erosión se exhiben en la Figura 5.61. Se observa que por debajo de 800 min de tratamiento (Figuras 5.61 b, c y d) no hay cambios significativos en la integridad del

recubrimiento respecto de la muestra de referencia (Figura 5.61a). Luego de 24 hs. de tratamiento (Figura 5.61e), los agentes de sostén presentan daños significativos en su recubrimiento, afectando aproximadamente un 50 % del mismo.

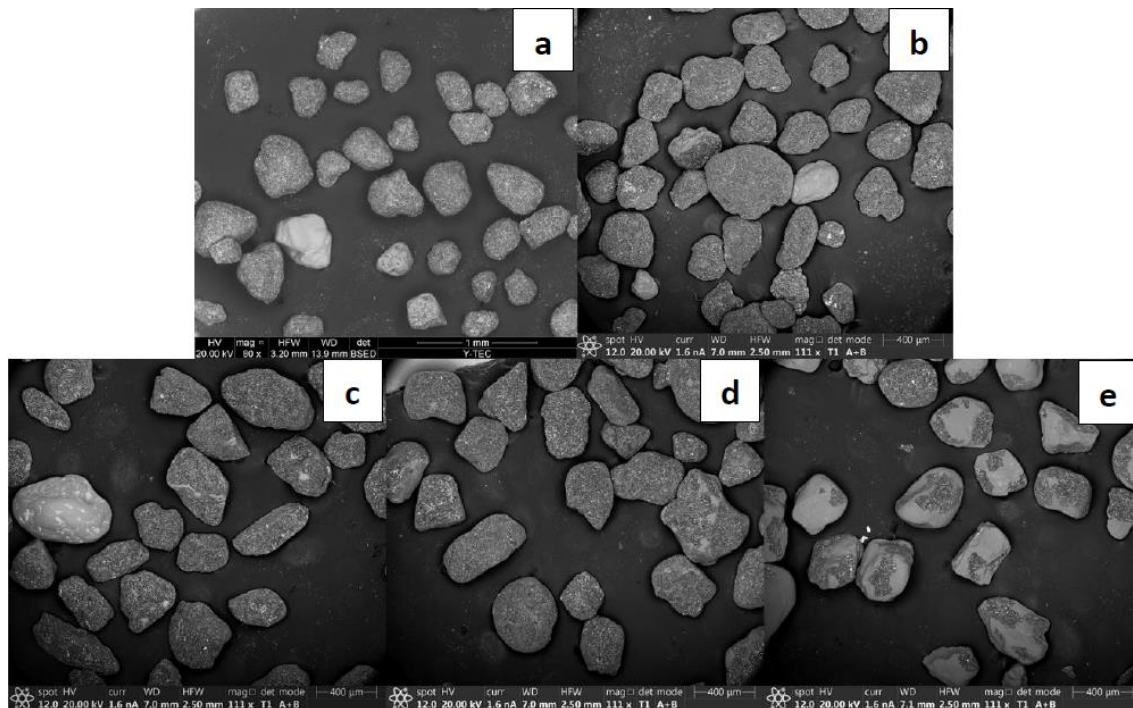


Figura 5.61. Imágenes SEM de la muestra B2 luego de distintos tiempos de ensayo de fricción. a) sin tratamiento, b) 60 minutos, c) 240 minutos, d) 800 minutos y e) 24 horas.

Figura 5.62 se presentan los resultados de las pruebas de fricción. En el gráfico se representa el porcentaje de Gd_2O_3 que permanece en la muestra de arena resinada luego de cada tiempo evaluado en el ensayo. Los resultados fueron normalizados a la concentración inicial de Gd_2O_3 en la muestra. En la misma Figura se observa que, hasta 1000 minutos de ensayo, la concentración de Gd_2O_3 en el AS se mantiene aproximadamente constante, sufriendo un decaimiento significativo luego de 24 horas de procesamiento (1440 minutos). Vale destacar que, el efecto de esto no es la pérdida directa del óxido de gadolinio, sino que se erosiona el recubrimiento debido a las constantes fricciones y, en consecuencia, se pierde el óxido.

Estos resultados son consistentes con las observaciones realizadas en SEM y como fue mencionado anteriormente, se evidencia la elevada resistencia mecánica del recubrimiento de los agentes de sostén frente a las condiciones estudiadas. Los resultados permitieron estimar una resistencia aceptable del recubrimiento y del compuesto trazable, hasta 800 minutos de ensayo, a partir del cual se observa una

degradación significativa de la capa de resina y, en consecuencia, del compuesto trazable.

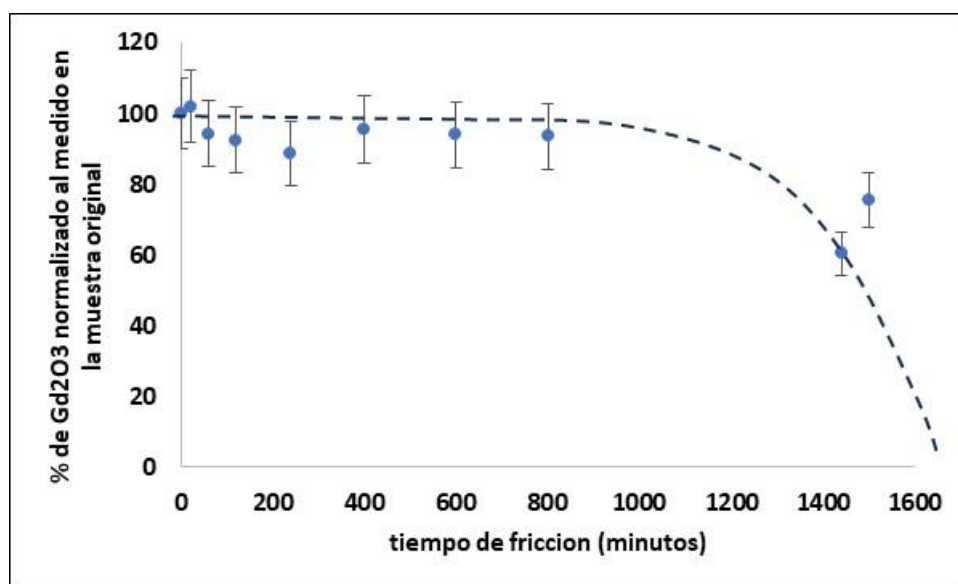


Figura 5.62. Pérdidas de Gd_2O_3 en el AS en función del tiempo de agitación (muestra B2).

5.11. Conclusiones

Las principales consideraciones y conclusiones obtenidas del desarrollo de AS resinados trazables en escalas de laboratorio y planta piloto, se generaron en base a considerar los efectos del cambio de escala, el cambio de sustrato y el cambio en la granulometría del sustrato.

Al pasar de escala laboratorio a planta piloto los resultados mostraron una mayor eficiencia en adición de resina y trazador, y un aumento en el rendimiento del proceso. Las principales causas de estas mejoras son posiblemente los cambios en el volumen del *batch* y en el diseño del equipo (tipo de mezclador y mecanismo de acción en cada caso)

Al cambiar de sustrato arena a cerámico se determinó que: la mayor esfericidad del cerámico favorece la uniformidad del recubrimiento y mejora rendimientos y eficiencias mejorando la performance del producto final. Además, la conductividad baja levemente al resinar cerámicos y sube al resinar arenas. Esto último se debe a la competencia entre dos efectos, la deformación plástica de la resina y el encapsulado y contención de los granos fragmentados.

Al modificar la granulometría se tiene que: cambian eficiencias, rendimientos y propiedades finales del AS; se debe ajustar velocidad del proceso para evitar

formación de aglomerados; se debe tener cuenta la especificación granulométrica del sustrato de partida (en el caso de que posea muchos finos fuera de especificación). Como el proceso en planta piloto es más eficiente que en laboratorio no fue necesario modificar la velocidad del equipo, por lo que todos los resinados se efectuaron bajo una misma velocidad de mezclado.

Finalmente, se realizaron diferentes pruebas para evaluar la resistencia química (pruebas de envejecimiento) y mecánica (pruebas de fricción) de los AS desarrollados. Los resultados mostraron que tanto el recubrimiento como el compuesto trazable de los AS presentan una elevada estabilidad bajo condiciones químicas que se aproximan a las de pozo (agua de *flowback*, pH = 5, presión = 50psi, T = 120°C). En cuanto a la resistencia mecánica, si bien no fue posible simular en laboratorio condiciones de pozo, se generaron condiciones de turbulencia severa durante tiempos extensos, revelando que el recubrimiento presenta una resistencia adecuada hasta 800 minutos de ensayo de fricción continua.

Capítulo 6: Escalado industrial de los agentes de sostén trazables

En este capítulo se presentan las distintas etapas del desarrollo de los AS resinados trazables a escala industrial. El escalado se realizó en la Planta Industrial de la empresa de resinado de arenas Cividino Hnos. Los sustratos utilizados para este escalado fueron: la arena natural AN6 malla 30/70 y el sustrato cerámico de malla 20/40, provistos por YPF. Ambos sustratos fueron descriptos en la sección 4.2. La resina utilizada en esta instancia fue la resina importada RI. El compuesto trazable seleccionado fue el Gd_2O_3 , ya que posee la mayor sección eficaz de captura de neutrones térmicos, entre los distintos compuestos estudiados.

Para realizar el escalado se efectuaron ensayos preliminares en escala de planta piloto, con el objeto de ajustar parámetros operativos, utilizando menor cantidad de insumos que en la planta industrial.

Las muestras de AS fueron caracterizadas mediante las técnicas establecidas por norma API19C / ISO 13.503:02, cumpliendo con todas las especificaciones técnicas. Los resultados obtenidos en la Planta Cividino Hnos., y los ensayos complementarios realizados en la Planta Piloto de Y-TEC, demostraron la factibilidad de producir, a escala industrial, tanto agentes de sostén resinados trazables como agentes de sostén resinados convencionales, utilizando los sustratos mencionados.

6.1. Capacidades de la planta de resinado industrial

Las instalaciones de la empresa Cividino Hnos. permiten la ejecución de un proceso continuo de producción en *batch* de aproximadamente 250 kg de arena cada 5 minutos. La arena sustrato es cargada en una tolva bajo nivel y es transportada mediante una cinta transportadora hacia un dosificador volumétrico que abastece al mezclador con un volumen de arena fijo en cada *batch*. La arena ingresa luego a un secador termoestacionado, y la temperatura es registrada mediante una termocupla instalada en el mismo. La arena cae por gravedad al mezclador a través de un conducto superior. La resina y catalizadores se adicionan manualmente a través de una ventana de acceso al mezclador. El equipo de resinado es de eje vertical y consta de una paleta mezcladora tipo S que gira a una velocidad fija de 40 rpm. Una vez producido el resinado, la arena se libera y cae a una zaranda y calandra, en caso de requerir desterronamiento. El producto final es transportado por un lecho fluidificado para llegar a temperaturas inferiores a los 50 °C y se transporta en cangilones hasta los silos. La planta posee un total de 4 silos de capacidad para 15 toneladas cada uno desde donde se embolsa el producto para su almacenamiento en depósito.

En la Figura 6.1 se muestra un diagrama de flujo del proceso productivo completo, mientras que en la Tabla 6.1 se detallan las capacidades de los distintos equipos disponibles en la fábrica.

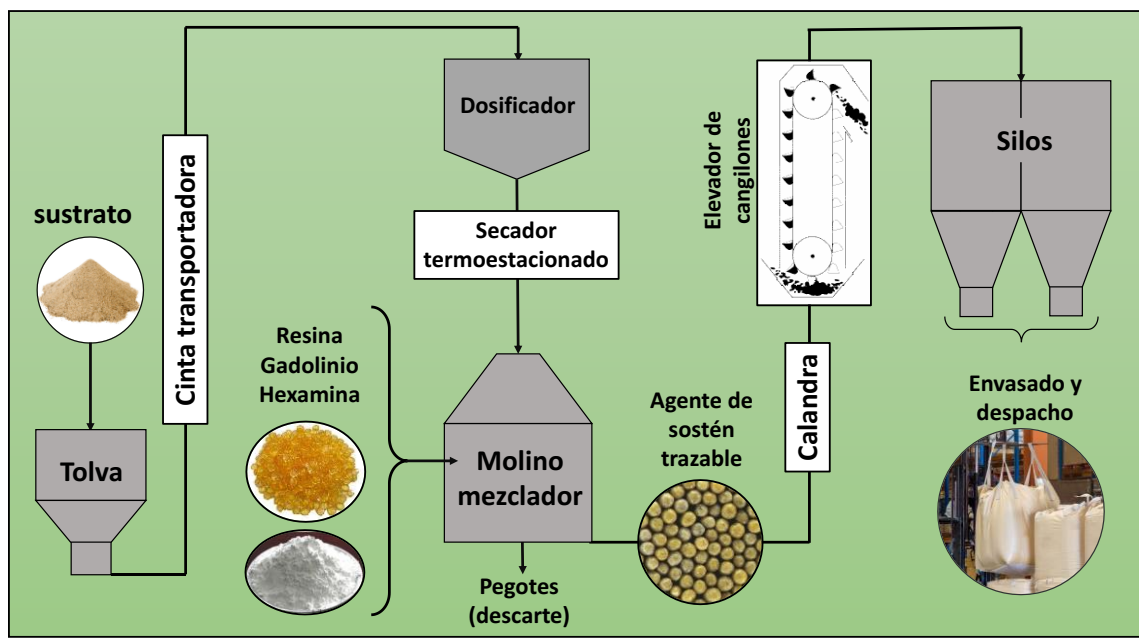


Figura 6.1. Diagrama de flujo del proceso de resinado en la planta industrial.

Tabla 6.1. Capacidades de la planta industrial de resinado.

Capacidades de la planta	Valor
Capacidad del <i>batch</i>	250 Kg
Tiempo total del proceso por <i>batch</i>	≈ 5 minutos
Temperatura máxima del secador	400 °C
Velocidad de mezclado	40 rpm
Numero de silos	4
Capacidad de silos	15 toneladas
Transporte del sustrato	Cinta transportadora
Transporte del producto terminado	Elevador de cangilones

Adicionalmente la empresa cuenta con un laboratorio equipado para realizar ensayos simples de caracterización de arenas resinadas, como granulometría de arena, control de punto de fusión de la resina y determinación del grado de curado de las arenas resinadas, entre otros.

6.2. Insumos utilizados para el escalado industrial

En este escalado se trabajó con dos tipos sustratos. Estos sustratos son agentes de sostén que se emplean habitualmente en el proceso de fractura hidráulica en pozos de Noc (No convencional) y *tight gas*, en particular en el cierre de las fracturas. Desde YPF se enviaron a Cividino 2.000 kg de arena natural de malla 30/70 (AN6) y 3.000 kg de AS cerámico comercial de malla 20/40 (ASC2).

Para el recubrimiento del AS, se utilizó la resina novolaca sólida RI y como agente entrecruzante se utilizó hexamina, provista por Cividino. Se utilizó una relación hexamina/resina recomendada por el proveedor de la resina.

El compuesto trazable utilizado fue el óxido de gadolinio (Gd_2O_3), dado que el Gd es el elemento con mayor sección eficaz de captura de neutrones térmicos. La concentración de este compuesto se fijará en Gd_{med} (ver sección 5.5.1) en todas las producciones del escalado, ya que este valor fue determinado y optimizado previamente, en escalas de laboratorio y planta piloto.

Todos los insumos mencionados anteriormente fueron descriptos en el capítulo 4 de esta tesis.

6.3. Procesamiento de los agentes de sostén a escala industrial

Para el desarrollo del escalado industrial se establecieron tres tareas de trabajo denominadas T1, T2 y T3. Se propusieron ensayos de resinado utilizando los parámetros de procesamiento establecidos en planta piloto (ver capítulo 5), y variaciones en los tiempos de mezclado en las diferentes instancias de resinado. Además, se evaluaron una estrategia de recubrimiento de capa simple y dos estrategias multicapa. Estas variaciones fueron propuestas y acordadas, basadas en el conocimiento generado a partir del desarrollo en laboratorio y planta piloto, y en la experiencia del personal de la empresa de resinado sobre el proceso de recubrimiento de arenas naturales y la operación de su planta.

Es importante destacar que el parámetro crítico, de estas tres tareas, fue el tiempo transcurrido entre la adición de la resina y del agente entrecruzante (hexamina). Por este motivo, se probaron, durante todos los *batch* producidos, tres tiempos distintos, denominados $t_{min} < t_{med} < t_{max}$.

En la Tabla 6.2 se menciona el número de *batches* producidos durante las distintas tareas. En todos los casos, se adicionó igual concentración de Gd_2O_3 en el AS (incorporado al recubrimiento del mismo), en base a la información generada durante el presente desarrollo (Capítulos 2, 5 y 6).

Tabla 6.2. Tareas del escalado industrial

Tarea	Sustrato (nomenclatura)	N° de <i>batches</i>
T1	Arena natural malla #30/70 (AN6)	4
T2		6

T3	AS cerámico malla #20/40 (ASC2)	6
----	---------------------------------	---

6.3.1. Tarea T1: resinado de arena natural malla 30/70 parte 1

En esta tarea se plantearon los primeros ensayos de resinado con material trazable (denominados B1, B2, B3). Los primeros dos se realizaron con los parámetros de procesamiento establecidos en la elaboración de AS trazable en la Planta Piloto (capítulo 5). En los últimos dos, se variaron los tiempos de mezclado de la operación. La proporción, de resina y de compuesto trazable, fue la misma en todos los casos y se adoptaron estrategias de resinado en capa simple y multicapa. En la Tabla 6.3 se describen los principales parámetros de procesamiento utilizados en cada caso. El resto de los parámetros se mantuvieron constantes y son iguales a los ajustados en planta piloto.

Tabla 6.3. Parámetros de procesamiento evaluados en los *batch* producidos en T1. La relación entre valores de tiempo es $t_{\min} < t_{\text{med}}$. (* ver sección 6.3).

	B1	B2	B3
Estrategia de resinado	capa simple	multicapa	multicapa
Tiempo entre adición de resina y entrecruzante (*)	$t_{\min}$	$t_{\min}$	t_{med}
Concentración de Gd_2O_3	Gd_{med}	Gd_{med}	Gd_{med}
LOI teórico (%)	3,5	3,5	3,5

6.3.2. Tarea T2: resinado de arena natural malla 30/70 parte 2

A partir de los resultados obtenidos en T1, se continuó trabajando en la mejora del proceso de resinado en la Planta Industrial. Para ello, en T2, se realizaron 6 nuevos ensayos de resinado (B5, B6, B7, B8, B9 y B10).

En todos los casos las producciones en *batch* fueron de 250 kg. Se utilizó como material sustrato arena natural (AN6) malla #30/70, resina RI con un LOI teórico de 3,5 % y, finalmente una concentración de compuesto trazable Gd_{med} (ver sección 5.5.1).

Durante esta tarea se variaron 3 parámetros fundamentales del procesamiento: la temperatura del dosificador, el tiempo de mezclado y el tiempo de agregado de los componentes del recubrimiento.

En todos los casos se aumentó la temperatura que alcanza el sustrato en el dosificador respecto de T1. El objetivo de esto es mejorar la fluidez de la resina

fundida para obtener un recubrimiento más uniforme. Además, al incrementar la temperatura, el proceso de curado de la resina (luego de adicionar el entrecruzante) podría verse favorecido. Por otro lado, se aumentó el tiempo de mezclado para obtener un recubrimiento de resina más uniforme.

En esta tarea se optó por hacer tres *batch* (B5, B6 y B7) manteniendo los tiempos de mezclado usados en T1, para generar muestras de referencia y compararlas con B8, B9 y B10, producidos con tiempos de mezclado mayores.

En el caso de las muestras fabricadas con estructura multicapa, se agregó una nueva variable respecto al agregado del compuesto trazable. Al sumar una nueva estrategia en la incorporación del Gd_2O_3 en la resina, las dos formas de adición se denominan multicapa1 y multicapa2. El objetivo de esta última es generar una mejor protección del Gd_2O_3 en el recubrimiento, para evitar o disminuir posibles pérdidas del mismo durante su bombeo en el pozo.

En la Tabla 6.4 se presentan los parámetros de procesamiento utilizados en T2 que fueron modificados respecto a T1. El resto de los parámetros se mantuvieron constantes

Tabla 6.4. Parámetros de procesamiento evaluados en los *batch* producidos en T2. La relación entre valores de tiempo es $t_{min} < t_{med} < t_{max}$. (* ver sección 6.3).

	B5	B6	B7	B8	B9	B10
Estrategia de resinado	Multicapa1	Multicapa2	Multicapa1	Multicapa2	Capa simple	Capa simple
Tiempo entre adición de resina y entrecruzante (*)	t_{min}	t_{med}	t_{med}	t_{max}	t_{max}	t_{max}
Concentración de Gd_2O_3	Gd_{med}	Gd_{med}	Gd_{med}	Gd_{med}	Gd_{med}	Gd_{med}
LOI teórico (%)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5

6.3.3. Ensayos y ajustes en Planta Piloto previos a T3

Debido a la posibilidad de probar los AS trazables en un piloto de campo, se consideró evaluar un cambio en el sustrato y la granulometría de los AS, ajustando sus propiedades a las necesidades del yacimiento.

Por este motivo, previo a la etapa de escalado T3, se realizaron pruebas en planta piloto para realizar los ajustes correspondientes.

Se efectuaron dos resinados en *batch* de 15,5 kg de agente de sostén cerámico (ASC2), con un LOI teórico de 2,5 %. A excepción del sustrato, se utilizaron los mismos insumos que en T1 y T2. En vistas de los resultados de las primeras dos etapas, se decidió utilizar ambas estrategias de incorporación del compuesto trazable (multicapa1 y multicapa2, ver sección 6.3.2). Los parámetros de procesamiento (tiempos y velocidades de mezclado) fueron idénticos a los utilizados durante el escalado en planta piloto (ver secciones 5.6 y 5.9).

Las muestras generadas fueron caracterizadas bajo norma API19C mediante LOI, *densidad bulk* y *crush test*. Además, se midió la concentración de Gd_2O_3 mediante ICP. Finalmente, se llevaron a cabo ensayos de enfriamiento del sustrato cerámico y la arena natural en PP, con el fin de comparar los resultados y, si fuera necesario, ajustar parámetros del proceso para el escalado industrial en T3. Se midió la temperatura de los sustratos, desde el inicio hasta finalizar la operación de resinado en PP, pero sin utilizar resina. En este caso no se adicionaron los materiales que forman parte del recubrimiento, sino que solo se incorporaran el agua de dilución del entrecruzante y el agua de enfriamiento, es decir, los componentes que puedan modificar significativamente la temperatura del sustrato durante el procedimiento. De este modo se determinaron curvas de enfriamiento experimentales de los sustratos en función del tiempo de procesamiento.

6.3.4. Tarea T3: resinado de cerámico malla 20/40

En las secciones 5.8.2 y 5.9.2 se demostró la factibilidad de resinar un sustrato cerámico de malla 30/50 para producir AS cerámico resinado trazable. La proporción de resina adicionada al AS es menor, respecto al empleado en arenas naturales, debido a que en el material cerámico la capa de resina tiene como único objetivo el de contener el compuesto trazable, mientras que, en la arena natural, también se busca mejorar las propiedades mecánicas (por ejemplo, una disminución en la generación de finos en un *crush test* a altas presiones).

En esta etapa se efectuó el proceso de resinado a escala industrial de los AS resinados trazables empleando como sustrato el AS cerámico comercial de malla 20/40 y un LOI teórico superior a 2%. Las estructuras de recubrimiento de los AS efectuadas fueron: multicapa1 y multicapa2 (ver sección 6.3.2).

Se planificaron 6 ensayos de resinado. Las variaciones entre ensayos estuvieron vinculadas al tiempo de mezclado de los materiales dentro de la mezcladora y a la temperatura del dosificador (modificación respecto de T2).

Adicionalmente, debido a los resultados obtenidos en T2 y en los ensayos preliminares en PP (ver sección 6.3.3), se decidió disminuir la temperatura de ingreso del sustrato en todos los casos respecto a la tarea mencionada. Esta modificación se debió a que, partiendo de mayores temperaturas no se observaron mejoras en el procesamiento.

Finalmente, para todos los casos se fijó el intervalo de tiempo entre el agregado de resina y la adición del entrecruzante en $t_{\max}$ (ver sección 6.3), tiempo evaluado en los *batch* B8, B9 y B10 de la etapa T2, debido a que las muestras presentaron mejor grado de recubrimiento.

Inicialmente, para T3 fueron planificadas seis producciones. Luego de la ejecución de los primeros batch de esta tarea se identificó una falla en la termocupla del horno secador, la cual no estaba midiendo correctamente, con un error de aproximadamente 60 °C.

Durante los resinados de los distintos *batch* se efectuaron pruebas rápidas de consolidación en un equipo de *Hot Tensile Strength*. Mediante esta prueba, el AS resinado se compacta en un molde a 220 °C bajo una carga de 4 Kg/cm² para evaluar si se consolida o se disgrega luego del ensayo. Si el AS se disgrega fácilmente al abrir el molde, indica el correcto curado de la resina. En las pruebas se observó falta de entrecruzamiento (las muestras consolidaron durante la prueba) en los 3 primeros *batch* (B11, B12 y B13) producidos en T3. Este efecto se debió a que el sustrato no alcanzó la temperatura mínima necesaria para llevar a cabo el correcto curado (consecuencia del incorrecto censado de temperatura por parte de la termocupla). Debido a las fallas en los 3 primeros *batch*, se aumentó la temperatura seteada en el horno y se modificó el tiempo de mezclado luego del agregado de hexamina.

Además, los insumos utilizados en los *batch* mencionados fueron desperdiciados, por lo que, en esta instancia, solo fue posible efectuar tres resinados de los seis planificados. En la Tabla 6.5 se presentan los parámetros evaluados en las producciones planificadas:

Tabla 6.5. Parámetros de procesamiento evaluados en los *batch* producidos en T3. (* ver sección 6.3).

	B15	B16	B16bis
Estrategia de resinado	Multicapa2	Multicapa1	Multicapa1
Tiempo entre adición de resina y entrecruzante (*)	$t_{\max}$, optimizado a partir de la etapa T2 en los <i>batch</i> B8, B9 y B10	$t_{\max}$, optimizado a partir de la etapa T2 en los <i>batch</i> B8, B9 y B10	Parámetros idénticos a B16, para evaluar la reproducibilidad de la operación de resinado
Concentración de Gd_2O_3	Gd_{med}	Gd_{med}	
LOI teórico (%)	2,5	2,5	

6.4. Resultados

6.4.1. Análisis del procesamiento y caracterización de los productos obtenidas en T1

Como se indicó en la Sección 6.3.1, en la tarea T1 se efectuaron 3 ensayos de resinado con adición de compuesto trazable (B1, B2, B3).

El proceso del *batch* B1 se inició con la temperatura planificada, sin embargo, se obtuvo un producto no curado (la resina no entrecruzó correctamente generando un recubrimiento blando que consolida al compactarlo). Esto pudo ser evidenciado durante el mezclado y a la salida del proceso. La falta de curado de la resina se debió a la baja temperatura del sustrato en el mezclador. La baja temperatura de procesamiento se asoció a que el equipo se encontraba frío (con dos días de parada sin producir en la Planta) y, por lo tanto, al volcar el sustrato caliente en la mezcladora, se produjo una disipación significativa de calor desde el sustrato hacia las partes metálicas del equipo, disminuyendo la temperatura final del sistema y volviéndola insuficiente para lograr un curado óptimo. De este modo, el producto de B1 no pudo ser considerado un AS trazable curado y se descarta del análisis.

Los *batches* B2 y B3 pudieron ser procesados correctamente. Para las caracterizaciones se tomaron submuestras denominadas B2.1, B2.2, B3.1 y B3.2.

Caracterización bajo norma de los agentes de sostén trazables

En la Figura 6.2 se muestran imágenes de lupa de la arena natural (AN6) utilizada como sustrato durante T1 y de las muestras del mismo sustrato resinado (B2 y B3). El sustrato contiene un 93 % de material en especificación (malla 30/70) y, como puede observarse presenta una irregularidad significativa en sus granos. Por otro lado, analizando el set completo de imágenes de las arenas resinadas, se observó que

la cantidad de aglomerados (granos de arena pegados por medio de la resina) es mayor en la muestra B3 que en B2.

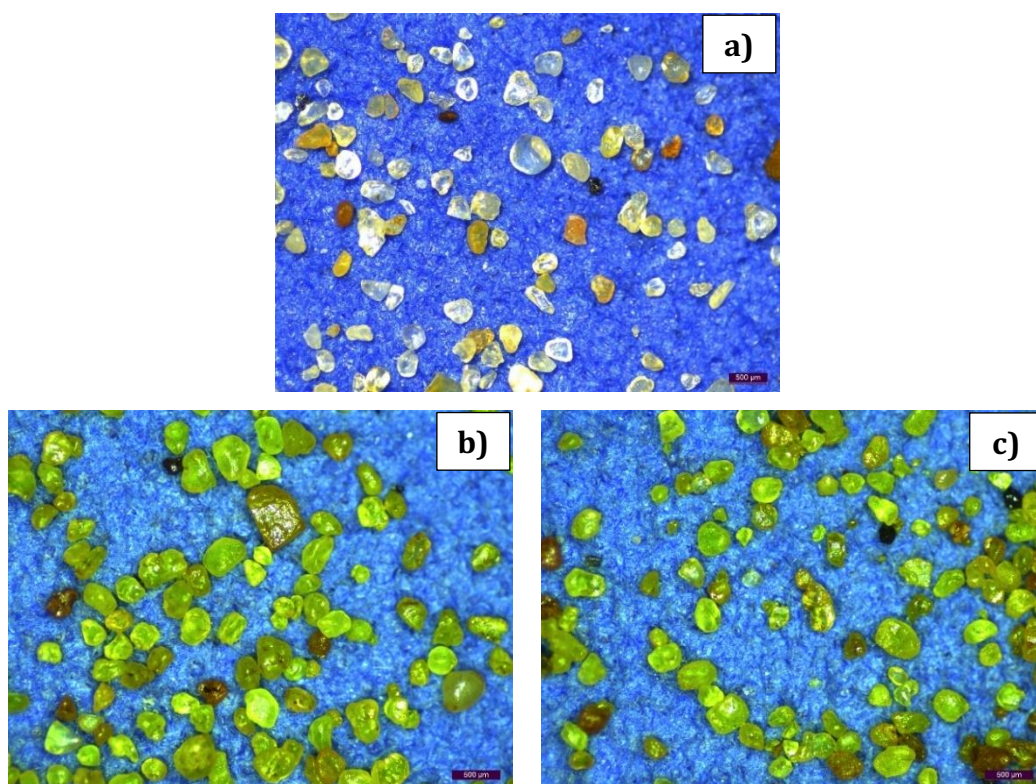


Figura 6.2. Arena natural malla 30/70 (AN6) utilizada como sustrato en T1 (a). Muestra B2 (b) y muestra B3 (c).

Los resultados obtenidos de la caracterización bajo norma de las muestras generadas en B2 y B3 se muestran en la Tabla 6.6.

Como puede observarse, no se encuentran diferencias significativas entre los resultados de las submuestras de cada *batch*. Además, todos los parámetros determinados se encuentran dentro del rango de valores aceptables.

En particular, como ya fue observado en los productos obtenidos en PP, los valores de densidad *bulk* disminuyen respecto al valor obtenido para la arena natural sustrato. El LOI medido, en las diferentes arenas naturales resinadas trazables producidas en la planta industrial, muestra un alto rendimiento de incorporación de materiales al recubrimiento. La pérdida de material calculada a partir de la diferencia entre la resina adicionada (LOI teórico) y la resina efectiva (LOI medido) es de aproximadamente 3 % en peso. Esto es consistente con lo que se esperaba luego del procesamiento en planta piloto.

Los resultados del *crush test* muestran una resistencia a la rotura, del producto resinado, mayor al de la arena natural de partida. La tendencia encontrada coincide con la observada a escala laboratorio y PP.

El resultado del ensayo de solubilidad ácida de ambas muestras presenta valores compatibles con la recomendación de la norma (con un máximo admisible de 7 %). Lo mismo ocurre con la turbidez (con un máximo admisible de 250 NTU), mostrando una reducción significativa respecto del sustrato.

Tabla 6.6. Resultados de caracterización de *proppants* de la arena natural sustrato y las arenas naturales resinadas trazables, producidas en los *batch* B2 y B3 en la planta industrial durante T1.

Muestra	Densidad <i>bulk</i> (g/cm ³)	LOI teórico (% p/p)	LOI medido (% p/p)	Eficiencia LOI (%)	<i>Crush test</i> (%) finos)		Sol. Acida (%)	Turbidez (NTU)
					7 kpsi	10 kpsi		
Sustrato (AN6)	1,54±0,01	-	-	-	8,3±0,2	-	3,6	184
B2.1	1,44±0,01	3,5	3,5 ± 0,1	100	-	4,0±0,2	2,1	12
B2.2	1,43±0,01	3,5	3,5 ± 0,1	100	-	3,9±0,2	-	-
B3.1	1,46±0,01	3,5	3,4 ± 0,1	97	-	4,5±0,2	3,5	10
B3.2	1,46±0,01	3,5	3,4 ± 0,1	97	-	4,6±0,2	-	-

En la Figura 6.3 se muestran las distribuciones granulométricas de las muestras. Al comparar las curvas obtenidas sobre diferentes *batches*, se observa una baja dispersión de tamaño de partícula. Asimismo, los valores de esfericidad y redondez medidos por el equipo fueron, en todos los casos, 0,9 y 0,6, respectivamente.

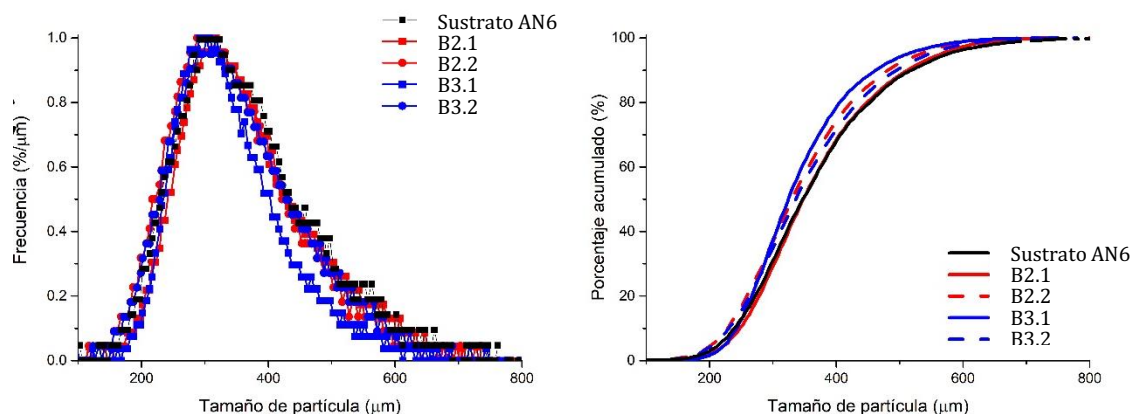


Figura 6.3. Distribución de tamaño de partícula normalizada (izquierda) y porcentaje de volumen acumulado (derecha) de la arena natural #30/70 y las muestras de AS resinado trazable producidas en la planta industrial durante T1.

Evaluación del recubrimiento y del compuesto trazable

Mediante la observación y el estudio de un set de imágenes obtenidas en SEM, se determinó cualitativamente, una escala de valores del grado de recubrimiento y la distribución del compuesto trazable en los granos de AS. Ambos parámetros mencionados fueron clasificados como “malo”, “regular”, “bueno” y “muy bueno”, donde “malo” es un grano completamente descubierto y “muy bueno” es un grano con recubrimiento óptimo. En la Figura 6.4 se visualizan ejemplos de granos de cada grupo en la clasificación propuesta. Como se analizó y describió en el capítulo 5, los puntos blancos que se encuentran en los granos corresponden a las partículas de trazador; las zonas con coloración gris claro se asocian a áreas del AS no recubiertas por la resina o con un recubrimiento muy delgado y, las regiones más oscuras corresponden al recubrimiento de resina con un espesor significativo.

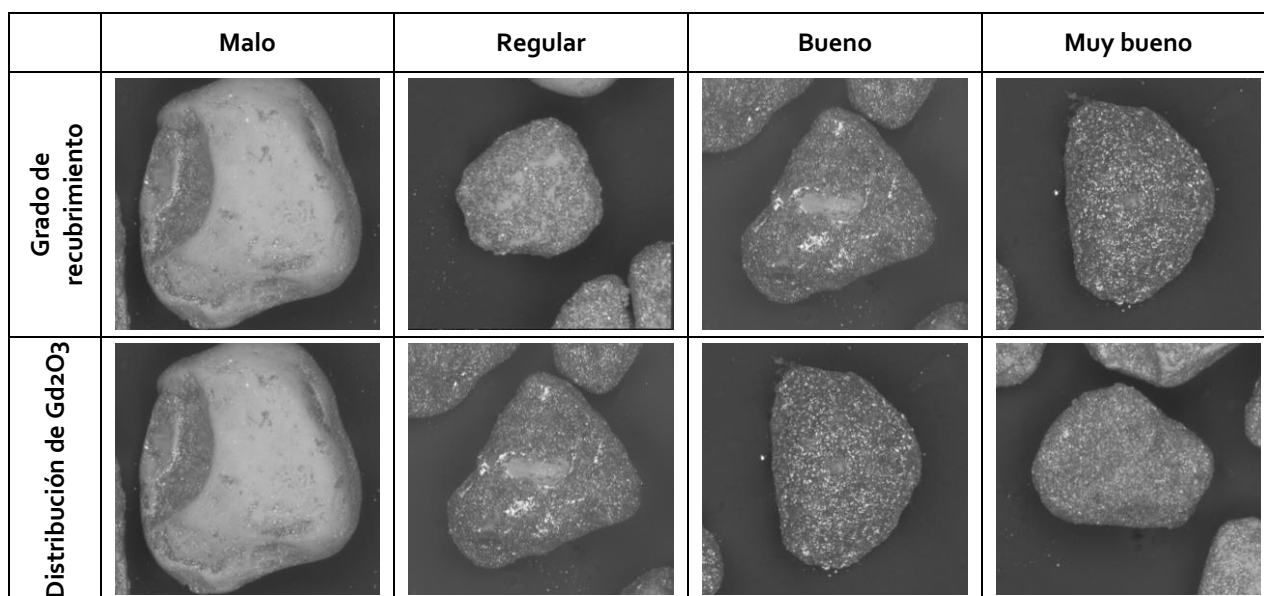


Figura 6.4. Clasificación cualitativa del recubrimiento de resina y la distribución del compuesto trazable mediante imágenes SEM.

En la Tabla 6.7 se presenta la evaluación del grado de recubrimiento y de la distribución del compuesto trazable en las distintas submuestras, determinadas en base a la clasificación mencionada anteriormente. Además, se presentan las eficiencias en la incorporación efectiva del compuesto trazable al AS (respecto a la cantidad adicionada) medidas por ICP. En relación con la determinación de la concentración del óxido, se observa que no hay diferencias significativas entre submuestras del mismo *batch* (B2.1 y B2.2; B3.1 y B3.2), o entre ambos *batch* (B2 y

B3). Durante esta etapa del proceso de escalado industrial, la eficiencia promedio en la incorporación del óxido de gadolinio es de 77 %, lo cual se asociaría a una pérdida promedio de 23 %.

Por otro lado, respecto a las irregularidades observadas en el recubrimiento y en la distribución del compuesto trazable, posiblemente puedan mejorarse incrementando los tiempos operativos y modificando la temperatura de procesamiento. Estos parámetros serán evaluados durante las tareas T2 y T3.

Tabla 6.7. Parámetros del recubrimiento de resina observado en SEM y eficiencia en la adición de óxido de gadolinio medida por ICP en arenas naturales trazables producidas en planta industrial durante T1. (* ver sección 5.5.1).

Muestra	Adición teórica de Gd_2O_3 (% p/p) (*)	Eficiencia en la incorporación de Gd_2O_3 (%)	Distribución de Gd_2O_3 en recubrimiento	Grado de recubrimiento
B2.1	Gd_{med}	77	Regular	Bueno
B2.2	Gd_{med}	75	Regular	Bueno
B3.1	Gd_{med}	77	Regular	Regular
B3.2	Gd_{med}	80	Regular	Bueno

Mediante imágenes SEM (Figura 6.5) se observó Gd_2O_3 suelto en la cinta conductora bifaz del porta muestras (señalado con un rectángulo rojo). Esto sucede como consecuencia de un grano de AS que luego de adherirse a la cinta es despegado de la misma, durante la preparación de muestra, dejando en la cinta partículas del óxido.

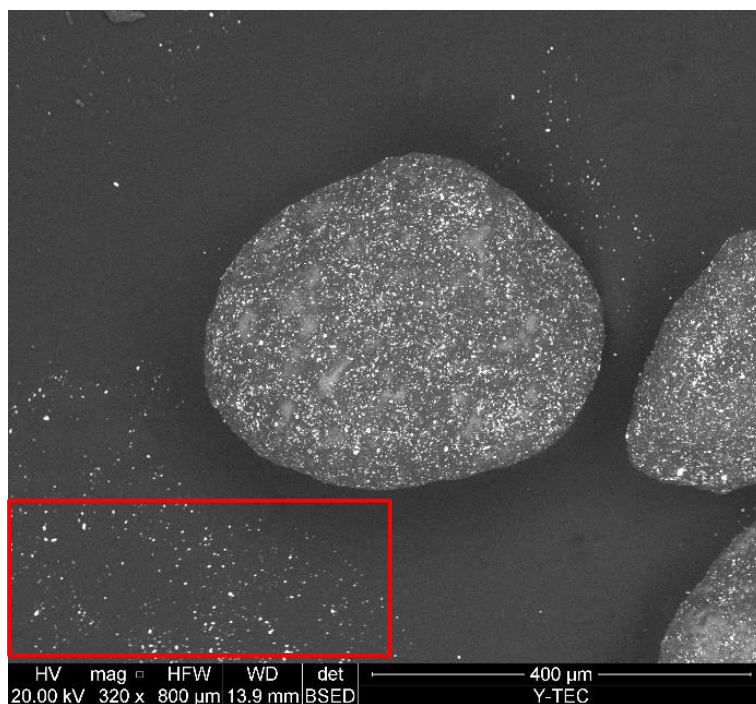


Figura 6.5. Imagen de SEM de una muestra tomada del *batch* B2 producido en T1. Con un rectángulo rojo se señalan partículas de Gd_2O_3 sueltas.

El desprendimiento mencionado podría deberse a que las partículas de óxido no se encuentran totalmente incluidas en el AS, sino que se encuentran débilmente adheridas a la superficie o semi incluidas en el recubrimiento, como se muestra en la Figura 6.6. Esto fue tomado en consideración para planificar las posteriores etapas del escalado industrial. Sin embargo, las partículas del óxido que se encuentran completamente incluidas en la resina posiblemente no se vean afectadas.

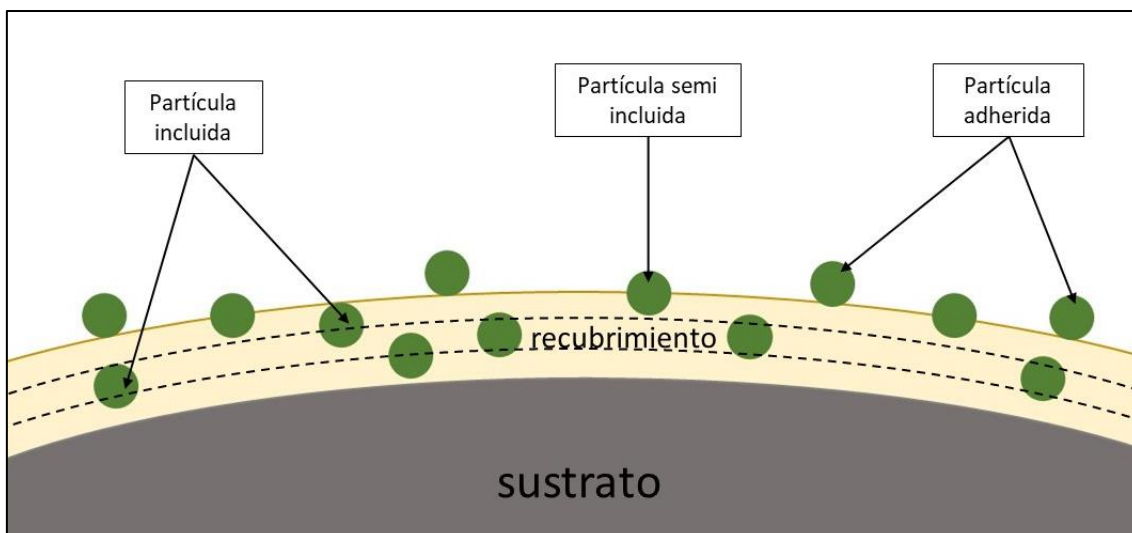


Figura 6.6. Esquema de las posibles formas de adhesión de partículas de Gd_2O_3 al recubrimiento del AS. Las líneas discontinuas simbolizan las n capas que puede contener el recubrimiento.

Consideraciones y propuestas para T2

A partir de los resultados obtenidos en T1, se decidió realizar una serie de modificaciones durante el proceso, con el fin de evitar posibles pérdidas de compuesto trazable y optimizar el recubrimiento. A continuación, se listan las consideraciones y cambios planteados para la tarea T2:

- Realizar una mezcla íntegra de resina y Gd_2O_3 (ambos compuestos sólidos) previo a su adición en el procesamiento.
- Antes de realizar el primer proceso de resinado de cada jornada, verter un *batch* caliente de AN en el equipo, para acondicionar la temperatura de este último. El sustrato utilizado no será resinado y posteriormente se recuperará.
- Elevar la temperatura del dosificador para evaluar la posibilidad de obtener un mejor curado del producto.
- Aumentar el tiempo de mezclado para obtener mayor uniformidad del recubrimiento alrededor del sustrato.
- Realizar pruebas de resinado con estrategias de adición del Gd_2O_3 multicapa1 y multicapa2.

6.4.2. Análisis del procesamiento y caracterización de los productos obtenidos en T2

Como se mencionó en 6.3.2, en la tarea T2 se planificaron 6 ensayos de resinado (B5 a B10).

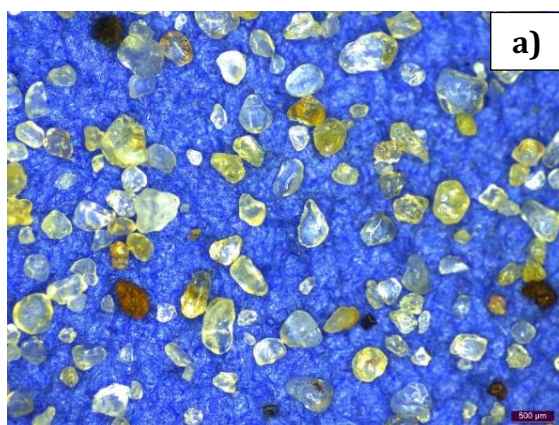
El proceso del *batch* B5 se inició con una temperatura significativamente superior al planificado. En este caso, se alcanzó el curado de la resina, pero se obtuvieron AS con una coloración más oscura de lo normal en su recubrimiento (tostado).

Por otro lado, en algunos de los procesos de resinado fue necesaria la incorporación de agua al sustrato que se encontraba en el mezclador. Se llevó a cabo dicha acción con el fin de disminuir la temperatura inicial del procesamiento del *batch*.

Caracterización bajo norma de los agentes de sostén trazables

En la Figura 6.7 se muestran imágenes de lupa de la arena natural utilizada como sustrato durante T2 y de las correspondientes muestras de arena resinada (B5 y B8). El sustrato contiene un 92,3 % de material en especificación (malla 30/70) y sus especificaciones técnicas son similares a la arena utilizada en T1.

Respecto a las arenas resinadas, en las muestras producidas en el *batch* B5, el recubrimiento presenta una coloración más oscura de lo normal y se visualizan algunos aglomerados. Por otro lado, en las imágenes de la muestra B8, el recubrimiento posee el color ámbar de la resina y una baja frecuencia de aglomerados.



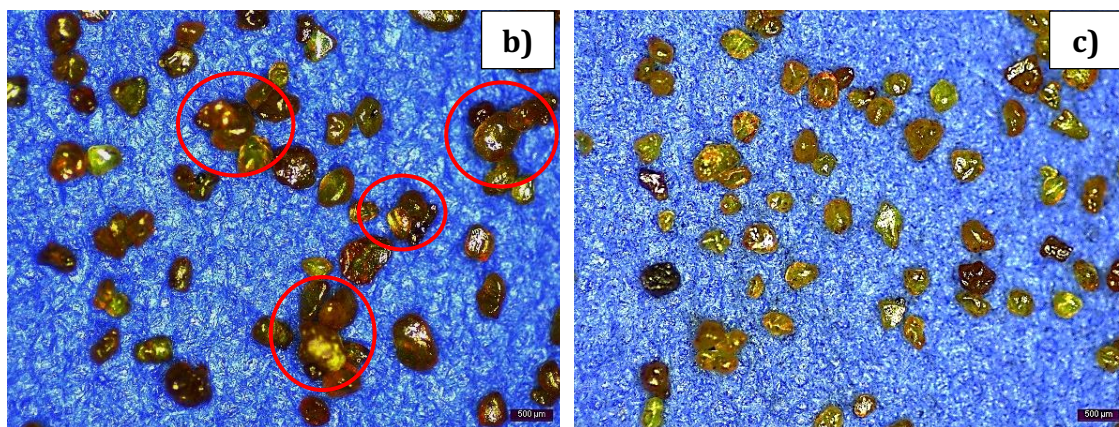


Figura 6.7. Arena natural (AN6) malla 30/70 vista en la lupa. Muestra de arena resinada B5 (b) y B8 (c).

Como se indicó previamente, en T2 se caracterizaron las muestras de cada uno de los *batch* producidos (B5 al B10) y la arena natural de partida siguiendo la norma API19C.

Los resultados de las caracterizaciones efectuadas sobre las distintas muestras se presentan en la Tabla 6.8. Se observa que los resultados siguen las mismas tendencias que aquellos obtenidos para T1 a excepción del LOI, el cual evidencia un menor rendimiento de incorporación de resina al recubrimiento comparado con lo observado en T1. El valor medio de eficiencia en la incorporación de resina (eficiencia LOI) es de 90 %. Esto podría estar asociado al aumento de degradación de la resina como consecuencia de las altas temperaturas iniciales de procesamiento. Respecto al *crush test*, se observa que el recubrimiento mejora significativamente la resistencia a la rotura. La arena sustrato presenta un 10 % de finos a 8 kpsi mientras que para las arenas resinadas se incrementa la presión de ensayo a 10 kpsi y se obtiene un porcentaje de finos promedio de 3.1 %.

Tabla 6.8. Resultados de caracterización de la arena natural sustrato y las arenas naturales resinadas trazables, producidas en los *batch* B5 a B10 en la planta industrial durante T2.

Muestra	Densidad <i>bulk</i> (g/cm ³)	LOI teórico (% p/p)	LOI medido (% p/p)	Eficiencia LOI (%)	<i>Crush test</i> (% finos)	
					8 kpsi	10 kpsi
AN sustrato	1,53±0,01	-	-	-	10,1±0,2	-
B5.1	1,46±0,01	3,5	3,0±0,1	86	-	4,5±0,2
B6.1	1,47±0,01	3,5	3,2±0,1	91	-	3,2±0,2
B7.1	1,48±0,01	3,5	3,2±0,1	91	-	3,6±0,2
B8.1	1,51±0,01	3,5	3,2±0,1	91	-	2,2±0,2
B9.1	1,46±0,01	3,5	3,1±0,1	89	-	2,6±0,2
B10.1	1,48±0,01	3,5	3,2±0,1	91	-	2,5±0,2

En la Figura 6.8 se muestran las distribuciones granulométricas de los AS resinados trazables producidos en T2. Al igual que lo observado en los AS resinados en escalas de laboratorio y planta piloto, las curvas de distribución del producto resinado se desplazan hacia mayores tamaños respecto al sustrato. Sin embargo, este efecto no genera cambios evidentes en la malla del AS (en este caso 30/70). Adicionalmente, al comparar las diferentes submuestras seleccionadas de un mismo *batch*, se observaron leves diferencias, las cuales probablemente estén asociadas a la toma de muestras, ya que se trata de materiales sólidos heterogéneos.

Asimismo, en todos los casos se observa una baja dispersión en el tamaño de partículas y, los valores de esfericidad fueron superiores a 0,8 y los valores de redondez superiores a 0,5.

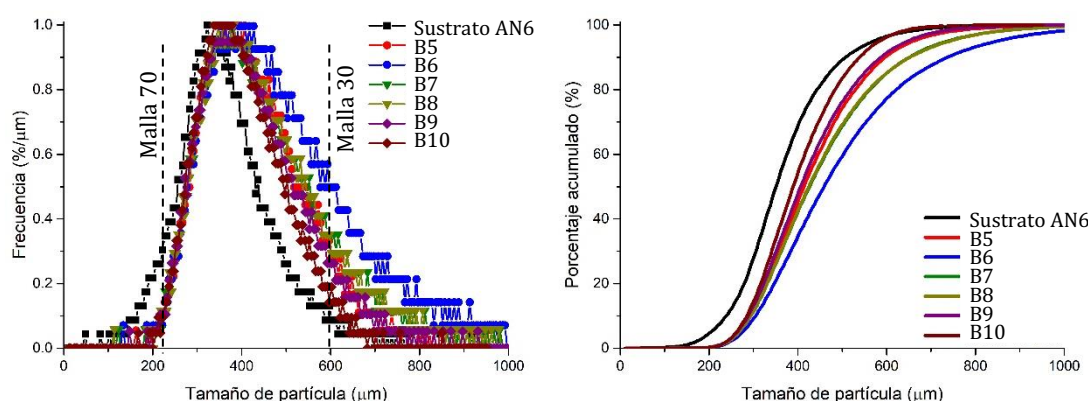


Figura 6.8. Distribución de tamaño de partícula normalizada (izquierda) y porcentaje de volumen acumulado (derecha) de la arena natural sustrato AN6 y las muestras de AS resinado trazable producidas en la planta industrial, durante T2, a partir del mismo sustrato.

Evaluación del recubrimiento y del compuesto trazable

Como se describió en 6.3.2, en algunas muestras producidas durante T2 se cambió el diseño estructural de las capas de resina, sumando una nueva estructura denominada multicapa2. Debido a las propiedades estructurales que genera esta nueva estrategia en el recubrimiento del AS, el Gd no se visualizará correctamente en SEM y las observaciones no serán consistentes con lo observado en T1. Por lo tanto, se debe tener en cuenta para el análisis de las imágenes y adoptar una nueva clasificación cualitativa (distinta de la adoptada en la sección 6.4.1).

En la Figura 6.9 se presenta una nueva clasificación para evaluar mediante SEM la estructura multicapa2. En esta se observan las categorías adjudicadas como ‘regular,

bueno y muy bueno' para evaluar el recubrimiento de resina y no el compuesto trazable.

Al igual que se describió anteriormente, los puntos blancos en las imágenes corresponden a partículas de óxido de gadolinio superficiales, las zonas gris claras a regiones con recubrimiento muy delgado o inexistente (se expone el sustrato) y las zonas oscuras se asocian a un buen recubrimiento de resina ya que la tonalidad se debe al contraste generado por esta última.

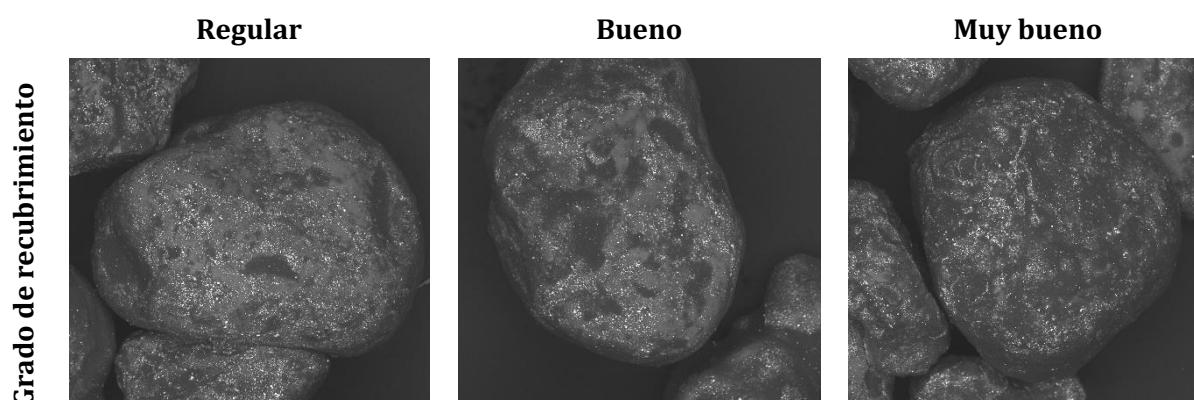


Figura 6.9. Imágenes de SEM que permiten clasificar el grado de recubrimiento de las muestras generadas con estructura de multicapa2.

Del análisis de un set amplio de imágenes, a cada muestra generada en T2 se le asoció una de las tres categorías. Estos resultados, como así también las medidas de concentración del Gd_2O_3 efectuadas por ICP, se presentan en la Tabla 6.9. Vale destacar que, por lo mencionado anteriormente, en la estructura de multicapa2, no es posible analizar mediante imágenes SEM la distribución del compuesto trazable.

Tabla 6.9. Parámetros del recubrimiento de resina y concentración de óxido de gadolinio medida por ICP en arenas naturales trazables producidas en planta industrial durante T2. (* ver sección 6.3.2).

Muestra	Estructura (*)	Eficiencia en la incorporación Gd_2O_3 (%)	Distribución de Gd_2O_3 en recubrimiento	Grado de recubrimiento
B5.1	Capa simple	77	Bueno	Regular
B6.1	Multicapa1	83	N/A	Regular /Bueno
B7.1	Multicapa2	79	Bueno	Bueno
B8.1	Multicapa1	83	N/A	Bueno
B9.1	Multicapa2	84	Bueno	Bueno /Regular
B10.1	Capa simple	80	Bueno	Regular/Malo

Respecto a la concentración del óxido, se observa que todos los valores se encuentran dentro del error asociado a la técnica y que no hay diferencias

significativas entre los resultados obtenidos para diferentes *batch*. En la tarea T2 la adición efectiva promedio de óxido de gadolinio aumentó levemente respecto de la etapa anterior (T1). En T2, la eficiencia promedio en la incorporación del óxido es de 81 %, lo cual se asociaría a una pérdida de Gd_2O_3 promedio, durante el resinado de los AS, de 19 %, lo cual es consistente con resultados obtenidos previamente en laboratorio y planta piloto.

Por otro lado, en la tarea T2, se corrigió el efecto de desprendimiento de óxido de gadolinio superficial observada en las muestras de T1 (ver Figura 6.5). Esto posiblemente sea debido a dos parámetros modificados en el procesamiento: el incremento en la temperatura (el sustrato se lleva a mayor temperatura en el dosificador, en la etapa T2) y a la nueva estructura de multicapa2, que genera una protección extra al óxido. Las imágenes SEM de las muestras obtenidas en T2 se presentan en la Figura 6.10.

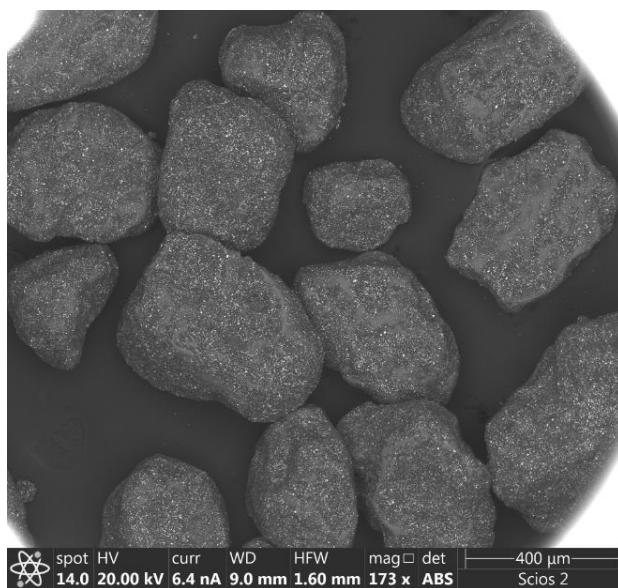


Figura 6.10. Visualización general en SEM de las distintas muestras producidas en T2.

Por otro lado, comparando solo las muestras de capa simple y multicapa1 (presentada en la sección 6.3.2), se observa una mejora en la distribución del compuesto trazable respecto a las muestras generadas en T1. Respecto al recubrimiento, no se observan mejoras significativas en el mismo. Por otro lado, se observan mejoras al comparar las estructuras de multicapa con capa simple.

6.4.3. Resultados de ajustes en planta piloto previos a T3

Caracterización bajo norma de los agentes de sostén trazables

En la Tabla 6.10 se muestran los resultados obtenidos de las caracterizaciones bajo norma para las muestras preliminares procesadas en planta piloto (denominadas PP1 y PP2).

Se observa que los valores de densidad *bulk* presentan una tendencia opuesta a la reportada para las arenas naturales resinadas. También se puede observar que la densidad *bulk* aumentan respecto al valor obtenidos para el agente de sostén cerámico sustrato. Esta tendencia coincide con la visualizada en laboratorio y PP al utilizar cerámico como material de partida. Este efecto posiblemente se deba a que el resinado disminuye el grado de empaquetamiento en arenas y lo incrementa en cerámicos (debido a su esfericidad).

Respecto a la incorporación de resina, considerando la cantidad adicionada (LOI teórico) y la cantidad medida (LOI experimental) se determinó una pérdida de este insumo de aproximadamente un 10 % en peso.

Finalmente, los resultados del *crush test* indican que, en todos los casos, los agentes de sostén cerámicos resinados trazables presentan una resistencia a la rotura significativamente mayor al del agente de sostén cerámico de partida. La tendencia encontrada coincide con la observada en ensayos previos realizados a escala laboratorio y PP.

Tabla 6.10. Resultados de caracterización del AS cerámico sustrato y los AS cerámicos resinados trazables producidas en PP

Muestra	Densidad <i>bulk</i> (g/cm ³)	LOI medido (% p/p)	Eficiencia LOI (%)	Crush test (% finos)	
				10 kpsi	12 kpsi
AS CERÁMICO 20/40	1,74±0,01	-	-	4,8±0,2	-
PP1	1,82±0,01	2,2±0,1	88	-	0,5±0,2
PP2	1,79±0,01	2,3±0,1	92	-	0,6±0,2

Determinación del compuesto trazable

En la Tabla 6.11 se muestran las eficiencias en la adición de Gd₂O₃ a los AS producidos en planta piloto (PP1 y PP2). Al comparar estos resultados con los valores obtenidos de las muestras generadas durante el escalado industrial, se observa que en planta piloto hay una mejor adición del compuesto. No obstante, se debe destacar que en planta piloto se resinaron sustratos cerámicos (esfericidad y

redondez óptimas) de malla 20/40, mientras que en las etapas T1 y T2 del escalado industrial se resinaron arenas naturales de malla 30/70. Además, el mecanismo de mezclado de los equipos es diferente en ambos casos.

Tabla 6.11. Parámetros del recubrimiento de resina y eficiencia en la adición de Gd_2O_3 medida por ICP en AS cerámicos resinados trazables producidos en PP. (* nomenclatura Gd_{med} definida en la sección 5.5.1)

Muestra	Adición teórica de Gd_2O_3 (% p/p) (*)	Eficiencia en la adición de Gd_2O_3 (%)
PP1	Gd_{med}	94
PP2	Gd_{med}	100

Análisis de las curvas de enfriamiento del sustrato

Como se indicó en la Sección 6.3.3, se llevaron a cabo ensayos de enfriamiento del sustrato cerámico #20/40 y la arena natural #20/40 en planta piloto, con el fin de comparar los resultados y determinar si es necesario ajustar parámetros del proceso para la tarea T3 del escalado industrial. En la Figura 6.11 se pueden visualizar los resultados obtenidos.

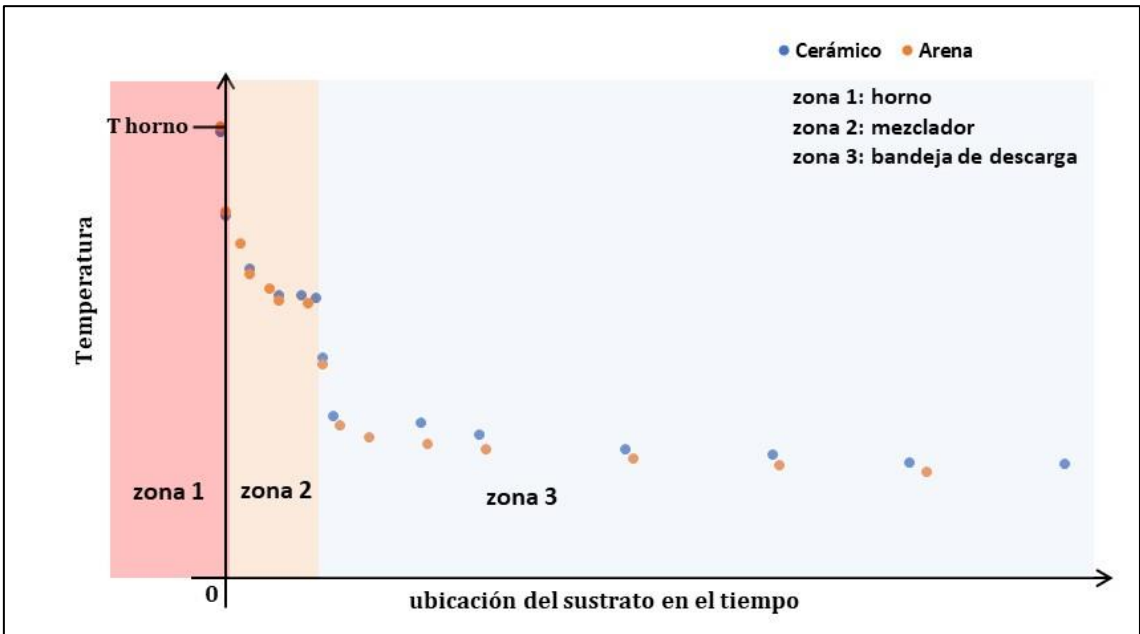


Figura 6.11. Curvas de enfriamiento del sustrato cerámico #20/40 y la arena natural #20/40 determinadas en planta piloto.

Al analizar los gráficos obtenidos, se observa que en ninguna de las tres zonas planteadas hay variaciones significativas en el decaimiento de temperatura de las

curvas de enfriamiento de los dos tipos de sustratos ensayados. Por lo tanto, no será necesario modificar parámetros del procesamiento al cambiar el tipo de sustrato.

Consideraciones para T3

A partir de los resultados obtenidos en la tarea T2 y las pruebas preliminares en PP, se considera realizar una serie de modificaciones en los parámetros de procesamiento. A continuación, se listan los puntos a tener en cuenta en la próxima tarea (T3):

- Disminuir la temperatura del dosificador respecto a las temperaturas de T2. Esto se asocia a que, partiendo de las temperaturas planteadas en T2, el valor de temperatura del proceso es más alta de lo esperado y no se observan mejoras significativas en la performance del producto ni en la eficiencia del procesamiento.
- Continuar trabajando con un tiempo de mezclado $t_{\max}$ (tiempo optimizado en T2), ya que se observó un mejor grado de recubrimiento en los productos.
- No realizar cambios en los parámetros del proceso, a pesar de modificar el sustrato empleado para el resinado.

6.4.4. Caracterización de las muestras obtenidas en T3

Caracterización bajo norma de los agentes de sostén trazables

En la Figura 6.12 se muestran imágenes, tomadas en lupa, del agente de sostén cerámico utilizado como sustrato durante T3 y una imagen representativa de todas las muestras del sustrato resinado, en este caso, del *batch* B15. Se observa a simple vista que las muestras producidas presentan elevada esfericidad y redondez. La única observación destacable del set de muestras observadas, fue la presencia de arenas en una de las muestras observadas. Estas arenas fueron introducidas como contaminación residual de resinados efectuados anteriormente. Por lo tanto, una limpieza exhaustiva de toda la línea de producción, es un factor a considerar en producciones futuras.

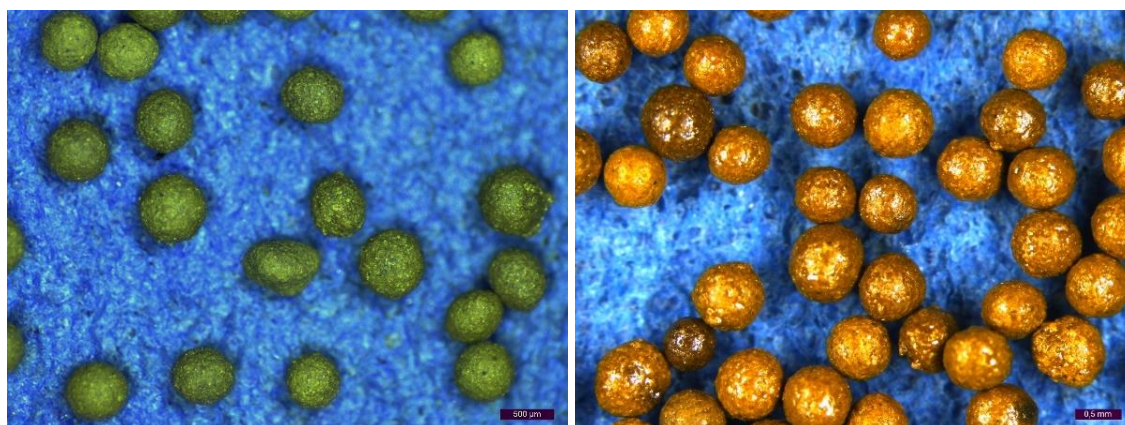


Figura 6.12. Sustrato cerámico malla 20/40 vista en la lupa (izquierda) y muestra B15 producida a partir del resinado de este sustrato (derecha).

Los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras generadas en T3, bajo norma API19C, se presentan en la Tabla 6.12.

Se observa, al igual que los resultados de planta piloto, que la densidad *bulk* del producto resinado incrementa con respecto al sustrato (tendencia opuesta a la observada con la arena natural).

Respecto a la resina, se observó una pérdida de aproximadamente 12 % (incorporada a la fracción de descarte). Posiblemente estas pérdidas estén asociadas al diseño del equipo y la forma de mezclado del mismo, por lo que no es un parámetro que pueda ajustarse de forma simple para obtener mejoras en el rendimiento. Sin embargo, son pérdidas aceptables para estas instancias del desarrollo de la tecnología, pudiendo el proceso ser optimizado a futuro.

Finalmente, si bien el sustrato cerámico presenta una resistencia a la rotura elevada, se observan mejoras significativas en los valores al resinar el sustrato, siendo el porcentaje de finos para el sustrato 4 % a 10 kpsi, mientras que para el producto resinado es de 0,5 % a 12 kpsi (vale aclarar que además se eleva la presión del ensayo).

Tabla 6.12. Resultados de caracterización del AS cerámico sustrato y los AS cerámicos resinados trazables, producidos en los *batch* B11, B12 y B12bis en la planta industrial durante T3.

Muestra	Densidad <i>bulk</i> (g/cm ³)	LOI teórico (% p/p)	LOI medido (% p/p)	Eficiencia LOI (%)	Crush test (% finos)	
					10 kpsi	12 kpsi
AS CERÁMICO (ASC2)	1,69±0,01	-	-	-	4,0±0,2	-
B15	1,81±0,01	2,5	2,2±0,1	88	-	0,4±0,2

B16	1,80±0,01	2,5	2,0±0,1	80	-	0,4±0,2
B16BIS	1,75±0,01	2,5	2,4±0,1	96	-	0,5±0,2

En la Figura 6.13 se muestran las distribuciones granulométricas del sustrato y los AS cerámicos resinados trazables producidos en T3. En las mismas se observan diferencias en la distribución de tamaño de los sustratos utilizados, resultando en granulometrías levemente distintas para sus análogos resinados.

Sin embargo, al comparar los resultados obtenidos para el AS cerámico sustrato y sus respectivos AS resinados trazables, se observa una baja dispersión de tamaño de partícula. Asimismo, al tratarse de sustratos cerámicos, los valores de esfericidad y redondez obtenidos fueron superiores a 0,9 en todos los casos (valor = 1 corresponde a una esfera perfecta).

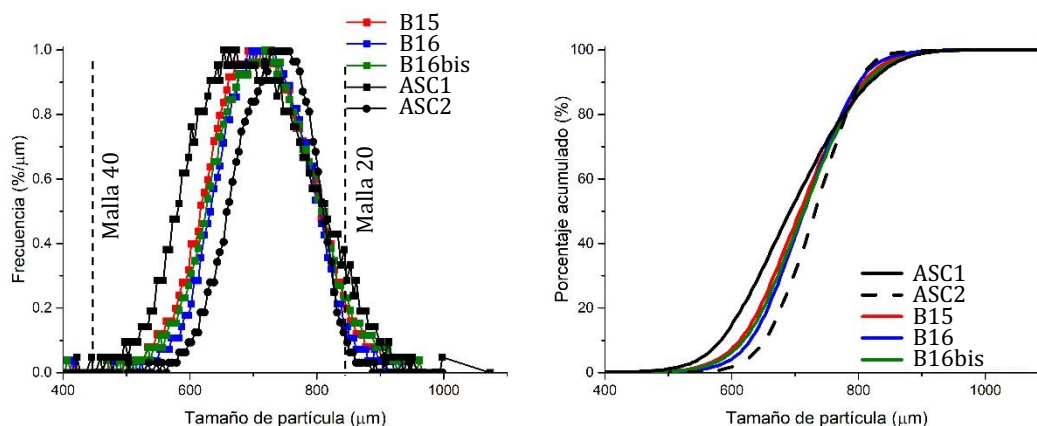


Figura 6.13. Distribución de tamaño de partícula normalizada (izquierda) y porcentaje de volumen acumulado (derecha) de los sustratos cerámicos y las muestras resinadas en la planta industrial durante T3.

Evaluación del recubrimiento y del compuesto trazable

En la Figura 6.14 se puede observar un set de imágenes SEM de las muestras generadas en T3. Debido a la similitud observada entre las distintas muestras, se presentan imágenes que son representativas de los tres lotes (B15, B16 y B16bis).

Respecto al grado de recubrimiento de los AS obtenidos en T3, se visualiza una mejora sustancial comparado con los producidos en las etapas previas. En las imágenes se observa un recubrimiento uniforme y sin regiones con falta de resina, como fue observado en muestras anteriores (ver secciones 6.4.1 y 6.4.2). Este efecto de mejora en el grado de recubrimiento, se debe, en parte, a la elevada esfericidad y

redondez del sustrato cerámico. Otro factor relevante es el empleo de estructura en multicapas y tiempos de mezclado superiores respecto a las etapas anteriores. En la Imagen b se observa que el espesor de la resina es relativamente constante. Finalmente, en la Imagen c, se observa una distribución uniforme de gadolinio (puntos de color blanco) en la capa de resina.

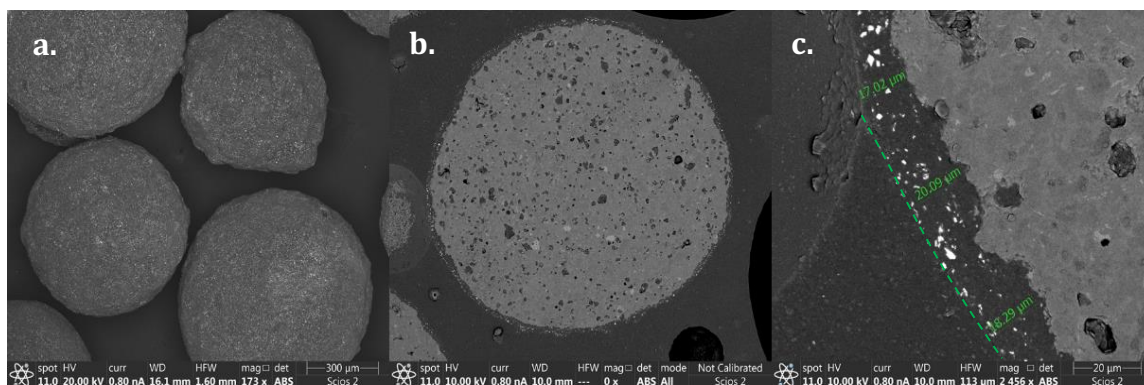


Figura 6.14. Imágenes de SEM de una muestra tomada del *batch* B16 producido en T3 (a) vista general de los granos de AS. (b) Corte transversal de un grano de AS. (c) Ampliación de un corte transversal, visualización del espesor de recubrimiento y de la dispersión del compuesto trazable.

En la Tabla 6.13 se resume el análisis del recubrimiento de resina y de la distribución del compuesto trazable efectuado, mediante imágenes SEM. Además, se presenta la eficiencia en la incorporación del compuesto trazable calculado a partir de mediciones realizadas por ICP.

Se observa que la adición efectiva promedio de óxido de gadolinio en T3 es similar a la alcanzada en la etapa previa (T2). En este caso, la pérdida de Gd_2O_3 promedio durante el proceso de producción de los AS resinados es del 19%. Por otro lado, la al comparar B16 y B16bis (procesamientos idénticos) se observa una diferencia del 10 % en la eficiencia de la adición. Esto muestra que la eficiencia en incorporación del óxido es relativamente aleatoria entre distintas producciones. De esta manera, se puede asociar la menor eficiencia de la muestra B15 a estas aleatoriedades.

Sin embargo, en todos los casos la concentración final de Gd_2O_3 en el AS fue superior al mínimo admisible.

Tabla 6.13. Parámetros del recubrimiento de resina y eficiencia en la adición de óxido de gadolinio medida por ICP en los AS cerámicos resinados trazables producidos en planta industrial durante T3. (* ver secciones 5.5.1 y 6.4.2)

Muestra	Adición teórica de Gd_2O_3 (% p/p) (*)	Eficiencia en la incorporación de Gd_2O_3 (%)	Distribución de Gd_2O_3 en recubrimiento	Grado de recubrimien to
B15	Gd_{med}	74	N/A (*)	Muy bueno
B16	Gd_{med}	80	Muy bueno	Muy bueno
B16BIS	Gd_{med}	91	Muy bueno	Muy bueno

6.5. Conclusiones

Durante las distintas tareas planificadas en esta etapa se logró escalar, a nivel industrial, la producción de agentes de sostén resinados trazables, utilizando como sustratos arenas naturales y AS cerámicos. Asimismo, se logró ajustar la operación de resinado en esta escala e identificar los parámetros fundamentales para efectuar una producción industrial optimizada, para los dos sustratos utilizados. Se determinó que la temperatura y los tiempos de procesamiento son parámetros críticos para lograr el correcto curado de la resina y la obtención de un recubrimiento uniforme.

Se observó también que la eficiencia de adición del Gd_2O_3 varía entre distintas producciones, con una eficiencia máxima alcanzada de 90 %. Asimismo, en todos los casos la concentración final del óxido fue superior al mínimo admisible. Por otro lado, se propuso una estrategia, denominada multicapa2 (ver secciones 5.1 y 6.3.2) para incrementar protección del compuesto trazable en el AS, minimizando las pérdidas del mismo que podrían ocasionarse durante su transporte y bombeo en el pozo.

Finalmente, los AS trazables cumplen las especificaciones recomendadas por las normas API 19C e ISO 13503 para *proppants*.

Capítulo 7: Uso de los agentes de sostén trazables desarrollados en un pozo vertical de *tight gas* de YPF.

Durante la etapa final de esta tesis tecnológica, los agentes de sostén trazables desarrollados fueron validados en un pozo vertical *de tight gas* de YPF.

En este capítulo se presenta inicialmente la metodología de procesamiento adoptada, para la producción a escala industrial de los AS trazables. En la planta industrial Cividino Hnos., se fabricaron 60 toneladas de este producto, en jornadas laborales de 11 horas, durante un periodo de cuatro días consecutivos. Asimismo, los AS fueron muestreados estratégicamente y se evaluó su performance mediante LOI, densidad *bulk*, *crush test*, solubilidad, turbidez, granulometría, ICP, SEM y conductividad, cumpliendo ampliamente con todas las especificaciones establecidas por normas API 19C e ISO 13503.

Posteriormente el producto fue trasladado en camiones, desde la empresa Cividino hasta la locación del pozo piloto, donde fue bombeado durante la operación de estimulación hidráulica. Para comprender la magnitud de esta operación, se describen brevemente los equipos fundamentales utilizados durante la estimulación, y el procedimiento efectuado durante la ejecución del piloto de campo. Luego de efectuar los registros con una herramienta de *logging* de neutrones pulsados, los AS trazables fueron detectados exitosamente en el pozo, validando la tecnología desarrollada a lo largo de esta tesis, y generando nueva información para el diseño de futuras operaciones de estimulación hidráulica de YPF.

7.1. Producción industrial de los agentes de sostén resinados trazables

En esta etapa se fabricaron 60 toneladas de agente de sostén trazable, bajo los parámetros de procesamiento establecidos en la etapa T3 del escalado. En esta producción se utilizó, como sustrato, AS cerámico comercial de malla 20/40 (ASC2), enviado por YPF. El envasado de los AS fabricados se realizó en bolsones tipo '*big bag*', específicos para el transporte y almacenaje del producto.

Debido a la información generada durante el escalado industrial (Capítulo 6), se decidió realizar un estricto control de temperaturas y evaluación del curado de la resina durante los primeros 10 *batch*, con el fin de asegurar la calidad del producto y poder descartar cualquier producción que no cumpla con los requisitos establecidos. Por último, la estrategia de recubrimiento adoptada para esta etapa será multicapa2 (ver sección 6.3.2).

7.1.1. Planificación de tareas para la producción

En instancias previas a la producción, la empresa de resinados realizó una limpieza exhaustiva de los equipos con el fin de evitar la contaminación cruzada de los productos, como se observó en la sección 6.8.1 (ya que habitualmente la empresa resina arena para otras aplicaciones).

La producción de las 60 toneladas del agente de sostén trazable fue efectuada en jornadas de 11 horas durante 4 días consecutivos, más una jornada previa de la empresa de resinado que consistió en la preparación y limpieza de los equipos. Se realizaron más de 200 *batch* con más de 40 horas totales de trabajo y la intervención de 15 trabajadores (incluido el personal de Y-TEC). Al finalizar cada día laboral, se realizó una limpieza profunda del molino mezclador con el objeto de eliminar los pegotes residuales (incrustaciones de resina y otros insumos en las paredes internas del equipo) y dejar el equipo en condiciones adecuadas para la producción del día siguiente. En la Tabla 7.1 se mencionan los insumos utilizados para la producción industrial.

Tabla 7.1. Materiales utilizados en la fabricación de los AS cerámicos resinados trazables, durante la producción en la planta industrial. (* ver sección 6.3.2).

MATERIAL	Batches producción industrial
Estructura de capas	Multicapa2 (*)
Sustrato	Cerámico comercial malla 20/40
resina utilizada	RI (descrita en capítulo 4)

Compuesto trazable	Gd ₂ O ₃
Agente entrecruzante	Hexamina (proporción según proveedor, solución acuosa)
Producción	~ 280 kg por <i>batch</i>

Se confeccionó un procedimiento estricto de medición de temperatura durante el proceso y de control de calidad de los productos obtenidos. Durante los primeros 10 *batch* se controló, en cada *batch*, la temperatura medida por cada termocupla ubicada en sectores críticos de la línea de producción. Luego del décimo *batch* la temperatura se estabiliza y los controles se efectuaron con menor regularidad.

Una propiedad fundamental a evaluar durante la producción es el correcto curado de la resina al agregar el entrecruzante. Para esto se realizó un ensayo simple y rápido (mencionado en la sección 6.3.4), por medio de un equipo de *Hot Tensile Strength*, en el cual una muestra de AS es compactada en un molde y al liberar la presión se observa, si la muestra se disgrega fácilmente (indicando un correcto curado de la resina) o permanece consolidada (resina no curada).

7.1.2. Ensayos para evaluar la performance de los agentes de sostén fabricados en escala industrial

Durante esta etapa, se decidió caracterizar 10 de los 40 bolsones producidos. Estos bolsones fueron muestreados aleatoriamente. También se caracterizaron 2 bolsones del sustrato cerámico muestreados al azar. En el caso de la cuantificación de Gd₂O₃, se midieron muestras de todos los bolsones producidos. Asimismo, se informarán los valores promedio de la caracterización de estas muestras.

Las caracterizaciones realizadas fueron las mismas que en el escalado industrial durante las tareas T1, T2 y T3: densidad *bulk*, densidad aparente, LOI, solubilidad al ácido, turbidez y generación de finos a diferentes presiones (*crush test*). Todas las pruebas se realizaron bajo la norma API19C. Además, se incluyó el análisis de distribución granulométrica del AS resinado, junto con esfericidad y redondez. En algunas muestras seleccionadas aleatoriamente se efectuaron ensayos de conductividad.

El rendimiento general del proceso fue superior al 99%. Este se calculó a partir de la cantidad de sustrato cerámico utilizado (60 ton) y la cantidad de material de descarte (pegote) generado durante toda la producción. Esto es consistente con lo

esperado luego de los resultados obtenidos durante la producción de los AS en escalas de laboratorio y planta piloto (capítulo 5).

7.1.3. Resultados de la caracterización de los agentes de sostén trazables producidos a escala industrial

En la Figura 7.1 se presentan imágenes tomadas con lupa, del sustrato cerámico utilizado (ASC2) malla #20/40, y de uno de los lotes de AS resinado producidos durante la fabricación industrial. La observación visual de esta muestra es representativa de todos los lotes producidos. Se observa que las muestras presentan una elevada esfericidad y redondez.

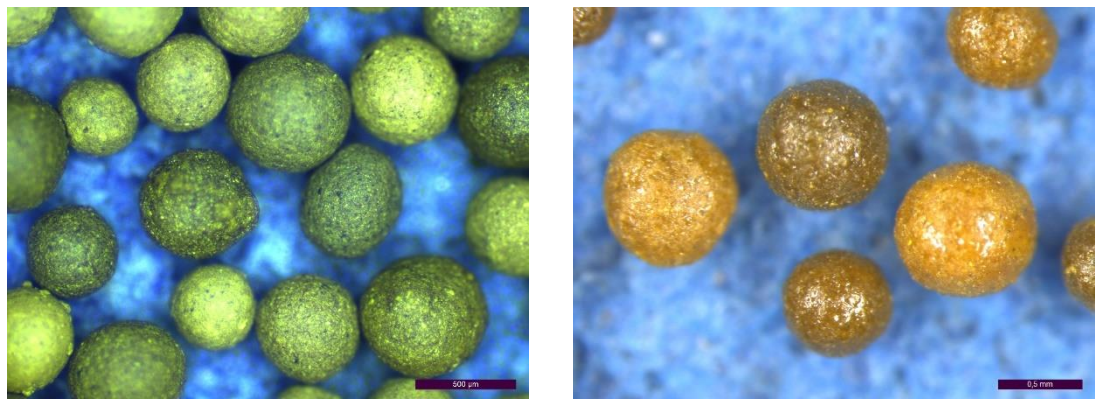


Figura 7.1. Agente de sostén cerámico (sustrato) malla 20/40 vista en la lupa.

En la Tabla 7.2 se detallan los resultados de los ensayos de caracterización realizados sobre el agente de sostén cerámico resinado trazable malla 20/40 y sobre el sustrato cerámico empleado para su fabricación. Se puede observar que el agente de sostén trazable desarrollado cumple con todas las especificaciones indicadas en la norma API19C.

Además, en la Figura 7.2 se observa que la distribución granulométrica es igual a la del sustrato cerámico, mostrando que la granulometría del producto no se vio afectada por el procesamiento de resinado.

Tabla 7.2. Propiedades físicas y parámetro de forma del agente de sostén cerámico resinado trazable #20/40 y las del sustrato cerámico (ASC2) utilizado para su fabricación.

PROPIEDADES	CERÁMICO SIN RESINAR	CERÁMICO RESINADO TRAZABLE	RECOMENDACIONES Norma API19C
Densidad <i>bulk</i> (g/cm ³)	1,80	1,79±0,01	-

Densidad aparente (g/cm ³)	3,2	3,1±0,1	-
Eficiencia LOI (%)	-	90	-
Crush a 12kpsi (% finos)	3,3±0,1	0,8±0,1	< 10
Solubilidad al ácido (%)	< 7	< 5	< 7
Turbidez (NTU)	< 250	< 100	< 250
D50 (μm)	714	718	-
Esfericidad	0,96	0,96	≥ 0,7
Redondez	0,97	0,96	≥ 0,7

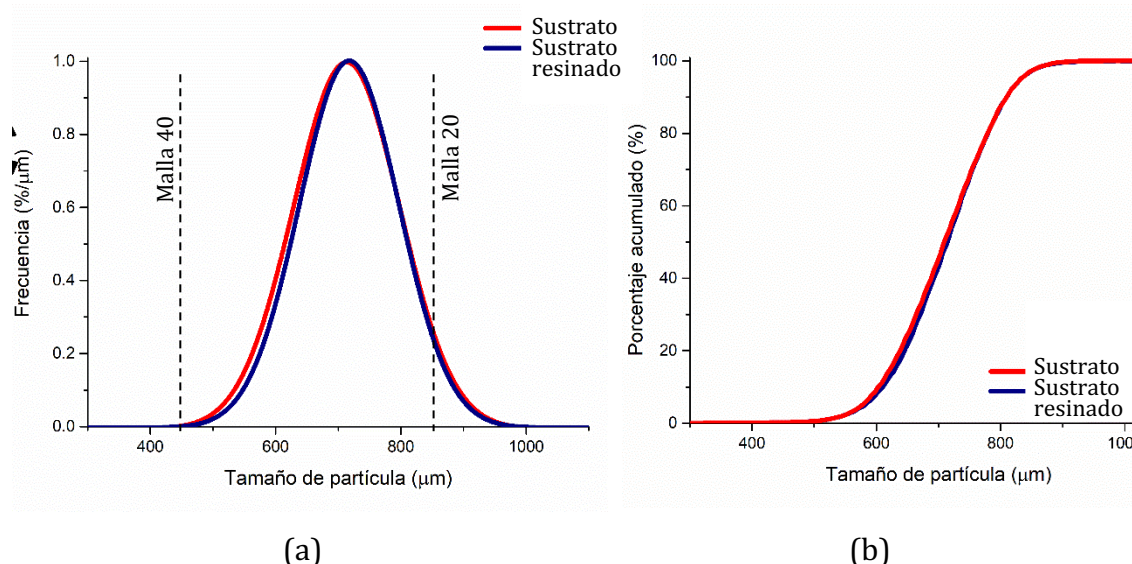


Figura 7.2. Curvas de (a) distribución de tamaño de partícula normalizada y (b) porcentaje de volumen acumulado del agente de sostén cerámico malla 20/40 y agente de sostén cerámico resinado trazable malla 20/40 producida en la planta industrial para piloto de campo.

El grado de recubrimiento fue analizado mediante imágenes SEM. En muestras producidas con estructura de multicapa2 no se analiza la distribución del óxido de gadolinio. Como ya fue mencionado, esto se debe a que la presencia de una capa externa de resina sin trazador enmascara parte del gadolinio que se encuentra en la capa interior del recubrimiento.

En la Figura 7.3 se observa un set de imágenes representativas de todos los *batch* producidos en la producción industrial para el piloto de campo. En la misma se visualiza una distribución de resina uniforme a lo largo del recubrimiento, clasificada como ‘muy bueno’ (ver sección 6.4.2). Asimismo, de un amplio set de imágenes de estas muestras se observó que todos los granos de AS fueron completamente recubiertos.

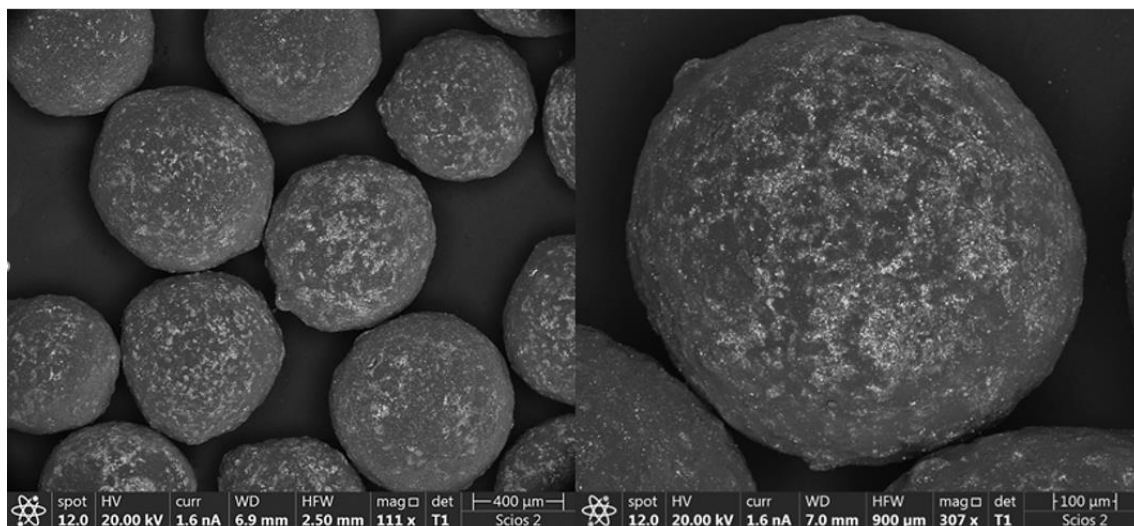


Figura 7.3. Imágenes de SEM de una muestra tomada de un *batch* producido durante el procesamiento industrial para el piloto de campo.

En la Figura 7.4 se muestran los resultados obtenidos de conductividad y permeabilidad, respectivamente, donde se compara la performance del agente de sostén cerámico resinado trazable con el agente de sostén cerámico (sustrato) sin resinar. La diferencia de conductividad observada entre el sustrato y el AS resinado, no se considera significativa. Por otro lado, entre 6000 y 8000 psi se evidencia la deformación plástica del recubrimiento de resina, resultando en una caída leve de conductividad para el AS resinado (curva roja).

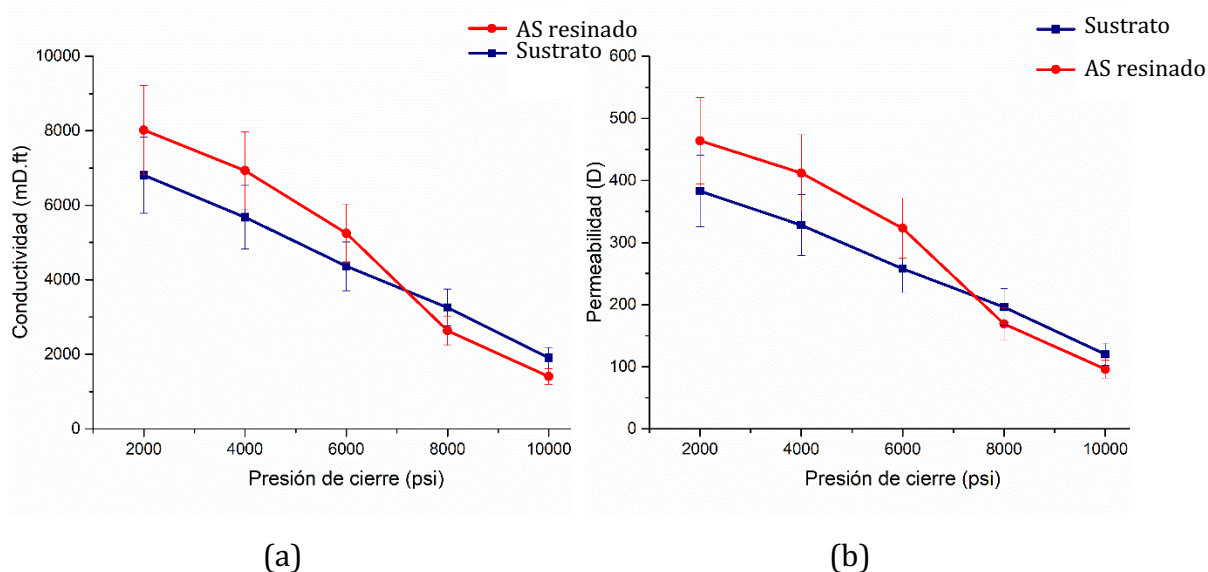


Figura 7.4. Ensayo de conductividad realizados sobre agente de sostén cerámico resinado trazable #20/40 y el sustrato cerámico #20/40 utilizado para su fabricación. Se muestran los resultados obtenidos de (a) conductividad y (b) permeabilidad siguiendo las recomendaciones de la norma ISO 13.503:05 -2006 (2 % KCl, 250°F-2 lb/ft², 400 psi).

7.1.3.1 Determinación de la concentración de gadolinio

En la Figura 7.5 se representa la eficiencia en la adición del compuesto trazable a cada lote de AS resinado trazable, producido para el piloto de campo, medida por ICP. Vale aclarar que los resultados fueron normalizados a la adición teórica del compuesto (considerada como el 100 %).

En todos los casos la cantidad del compuesto trazable, incorporado efectivamente al AS, es menor al adicionado en el proceso (adición teórica). Por lo tanto, al igual que lo observado en laboratorio y planta piloto, existe una pérdida de óxido de gadolinio durante el resinado. Se puede observar que el rango de eficiencias en la adición de Gd_2O_3 es relativamente constante a lo largo de los días, corroborando la estabilidad del proceso de resinado a escala industrial. Además, se observa que, la adición efectiva promedio de óxido de gadolinio es levemente superior a la alcanzada en las etapas de escalado. En este caso, la eficiencia promedio en la adición del trazador es del 90 %, lo cual significa una la pérdida de Gd_2O_3 promedio durante el proceso de producción de los AS resinados del 10%.

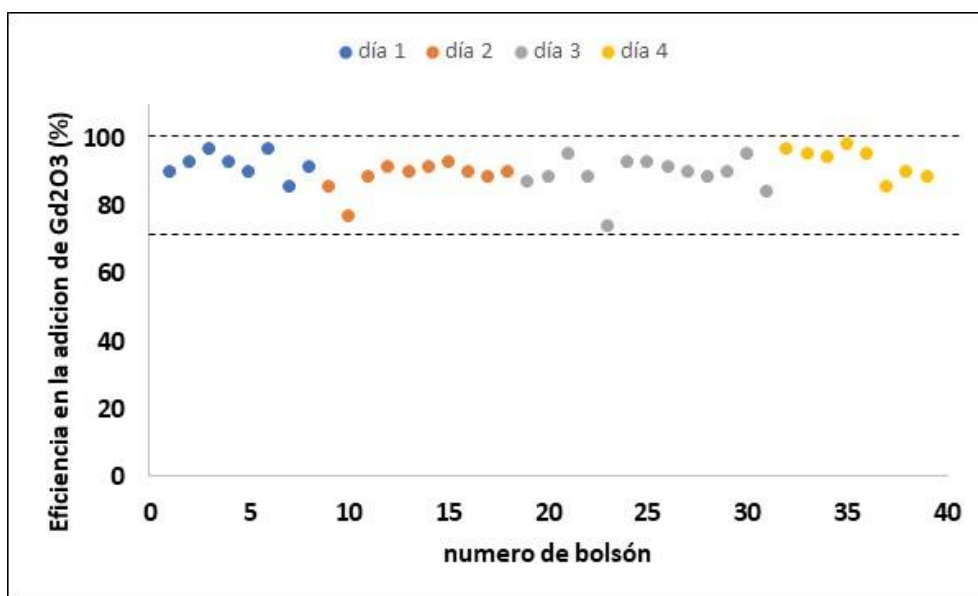


Figura 7.5. Eficiencia en la adición de Gd_2O_3 en los AS cerámicos resinados trazables fabricados durante la producción industrial. Los valores fueron normalizados a la adición teórica, considerada el 100 %.

7.2. Piloto de campo para validar los agentes de sostén trazables desarrollados

El piloto de campo se llevó a cabo en un pozo vertical de *tight gas* de YPF en el Yacimiento Río Neuquén. Para la selección del pozo y las etapas del piloto se tuvieron en cuenta diferentes factores tales como el buen estado del cemento, inclinación del pozo en las zonas de interés, características geológicas y diseño de estimulación adecuadas, etapas con menor riesgo de *screen out* (acumulación de arena en fondo de pozo y obstrucción de fluidos) y utilización de 20 % de agente de sostén trazable sobre el total de agente de sostén utilizado en la etapa de interés. Dadas las elevadas presiones de cierre de este yacimiento, se decidió realizar el piloto de campo con el agente de sostén cerámico resinado trazable. Es importante destacar que el objetivo de esta prueba piloto es detectar el agente de sostén trazable dentro de la fractura, por lo que al utilizar un sustrato cerámico se mejoran las propiedades mecánicas respecto a la arena natural eliminando riesgos innecesarios. Para ello se empleó el agente de sostén cerámico comercial previamente adquirido para el proceso de estimulación del pozo.

7.2.1. Descripción del equipamiento y maquinarias empleados durante la operación

Frac Van: Un *frac van* es una unidad móvil (tipo tráiler) desde la cual se controla y monitorea remotamente la operación de fractura. En él se reciben datos de presión, caudales y concentración de los diferentes sensores. Los operadores pueden recibir esta información directamente en el simulador y se verifica la evolución de la fractura en tiempo real. Desde los *frac van* se puede transmitir en tiempo real los datos de la operación, directamente por vía satelital a las oficinas desde donde se puede hacer un seguimiento remoto de la operación.

Transportadores de agentes de sostén: Los transportadores son los depósitos iniciales, ubicados en la locación del yacimiento, desde los cuales comienza el transporte del AS hacia el pozo. Constan de silos grandes montados sobre el acoplado de un camión. Estos están provistos de una cinta transportadora en su zona de descarga, lo que permite el transporte de los AS hacia una tolva, desde la cual serán transportados al *blender*. Este se traslada vacío hasta el lugar de la

locación y se ubica en un sector adyacente al *blender*. Los agentes de sostén se transportan en bolsones hasta la locación y se los descarga en el equipo a través de la tolva superior antes de comenzar la operación de estimulación.

Blender de fractura: El *blender* de fractura es el corazón de la operación ya que es el equipo donde se mezcla el líquido y los aditivos para formar el gel de fractura y donde se agrega el agente de sostén. Si falla la calidad del gel, falla toda la operación. Es compuesto principalmente de: una bomba centrífuga con capacidad de 30 a 100 BPM (barriles por minuto) que succiona el agua desde los depósitos y los empuja hasta una batea donde se mezcla el líquido con el agente de sostén; otra centrífuga que succiona desde la batea y alimenta a los fracturadores; bombas dosificadoras de aditivos; sensores de monitoreo de caudales, presión, concentración, etc.

Fracturadores: Se utilizan para inyectar el fluido a los elevados caudales y presiones necesarios para estimular la formación e inyectar, en las regiones del pozo estimuladas, los agentes de sostén. Un fracturador es un equipo sencillo que consta de una bomba de alta presión, más un motor y una caja de transmisión. Según las necesidades estas bombas son previstas generalmente para trabajar entre 5.000 a 10.000 psi, pero en casos especiales podemos contar con bombas para trabajar a 15.000 o 20.000 psi. El fracturador tiene una succión y una salida de fluidos. Recibe el fluido con presión desde el *blender* a presiones de entre 80 a 120 psi. Esta presión es necesaria para evitar problemas de cavitación. En la salida el fluido tiene la presión necesaria para efectuar la fractura. La potencia de los fracturadores va de 800 HHP a 2.000 HHP (HHP es la unidad de medida de potencia hidráulica, caballos de fuerza) [128]. Además, los fracturadores permiten bombear geles mezclados con el agente de sostén (mezcla solido -líquido).

Líneas de alta presión: Son las cañerías que transportan el fluido de fractura con el agente de sostén, desde los fracturadores hacia el pozo. Los elementos más comunes que componen estas líneas son: Caños rectos, uniones giratorias, válvulas de seguridad, sensores de presión, densímetros y caudalímetros de alta presión.

Árbol de navidad: Como parte final del equipamiento de la locación, en la boca del pozo, se instala una estructura multi válvula, denominada árbol de navidad (*christmas tree*) o simplemente 'árbol'. A través de este se conectan todas las cañerías, herramientas y accesorios necesarios para realizar las distintas operaciones en el pozo y mediante sus válvulas se regulan los flujos de petróleo, gas,

agua, u otros. Los árboles de Navidad se encuentran disponibles en una amplia gama de tamaños y configuraciones [129].

7.2.2. Diseño y ejecución del piloto

El diseño del piloto consistió en la ejecución de un total de 17 etapas, en dos de las cuales se empleó el agente de sostén cerámico resinado trazable desarrollado, en el *tail-in* o cierre de la fractura. Las etapas de interés serán denominadas 'A' y 'B'. La etapa A se encuentra en la parte media de la formación Punta Rosada y consta de un espesor útil de 20 m. En esta etapa se realizó una entrada limitada con doble punzado, separados por un paquete o cuello pelítico. La selección de esta etapa se realizó con el objetivo de evaluar la eficiencia de la entrada limitada y determinar si el cuello pelítico genera una barrera significativa para el crecimiento de la fractura. La etapa B se encuentra en la parte superior de la formación Punta Rosada y consta de un espesor útil de 42 m. En esta etapa se realizó un único punzado centralizado en una zona de arena limpia. Esta etapa se seleccionó para evaluar el crecimiento de la fractura en altura.

En ambas etapas se emplearon 3 tipos de agentes de sostén importados y un diseño de fractura híbrido en el cual se emplearon como fluidos de fractura *slickwater*, gel lineal y gel activado. Con el fin de evaluar la estabilidad del agente de sostén y del fluido de fractura, se realizaron ensayos de compatibilidad del agente de sostén producido por Y-TEC con el fluido de fractura en una compañía de servicios.

Previo a las operaciones de estimulación se realizó un registro CBL/VDL y el primer perfil de neutrones.

Una vez que el pozo entró en la etapa de producción, se realizó el registro de producción PLT (*Production Logging Test*) y se bajó la herramienta de neutrones para determinar el perfil post estimulación.

Para la detección del agente de sostén resinado trazable, se empleó una herramienta de neutrones pulsados de 14 MeV. Esta herramienta fue elegida por sobre otras debido a que puede medir el espectro de captura del gadolinio y posee el diámetro adecuado para la geometría del pozo de prueba. Los registros se realizaron a una velocidad de pasada de 200 ft/h. Esta estrategia de adquisición se utilizó en las 2 intervenciones (pre y post estimulación) con dos pasadas en cada intervención. Los perfiles pre y post estimulación se iniciaron 200 metros por debajo del límite

inferior de la etapa A, abarcaron las zonas de interés y finalizaron 100 metros por encima de etapa B.

7.2.3. Evaluación de la integridad del recubrimiento

Con el objetivo de estudiar la integridad de la capa de resina y el gadolinio, se tomaron dos muestras de agentes de sostén durante la etapa de *flowback* y otras dos durante la producción del pozo (con 2 y 3 semanas luego del enganche a línea). En el primer caso, se obtienen agentes de sostén que no ingresaron a la formación pero que pudieron sufrir desgastes durante la operación de bombeo y de limpieza. En el segundo, se trata de agentes de sostén que, además del posible desgaste durante la operación, ingresaron en la formación y fueron devueltos durante la producción del pozo. Los agentes de sostén muestreados fueron limpiados y analizados en SEM para establecer la preservación y/o daño de la capa de resina.

7.2.4. Resultados del piloto de campo

Como se detalló anteriormente, el piloto consistió en tres instancias: la primera, donde se realizaron los registros CBL/VDL y de neutrones pulsados pre estimulación. La segunda, se inició con un DFIT (*Diagnostic Fracture Injection Test*) previo a la ejecución del tratamiento y la estimulación de las etapas de interés. Y la tercera, una vez puesto el pozo en producción, y hacia el final del *flowback*, el registro PLT y el perfil de neutrones post estimulación. Los perfiles CBL (*Cement Bond Log*)/VDL (*Variable Density Log*) son registros de onda sónica y mostraron una buena calidad de cemento en todo el pozo y en particular en las etapas de interés, la cual era una condición necesaria para avanzar con el piloto de campo. El DFIT es una prueba de diagnóstico utilizada para evaluar la permeabilidad en el pozo, mediante la inyección de un fluido y medición de la caída de presión en el tiempo.

En ambas etapas de interés el bombeo del agente de sostén fue exitoso y sin modificaciones respecto a un tratamiento de estimulación estándar. En particular, en el registro de operación se evidenció un aumento en la presión de superficie luego del ingreso del agente de sostén trazable. Este comportamiento fue observado previamente en otros esquemas de bombeo en los cuales se utilizan agentes de sostén resinados que provocan un aumento de fricción sobre la cañería y, por lo tanto, un incremento en el registro de presión de superficie.

En las siguientes subsecciones se detallan los resultados obtenidos durante la operación de bombeo, sobre las muestras de agente de sostén obtenidas en las intervenciones y sobre el análisis de los perfiles PLT y de neutrones de cada una de las etapas.

7.2.4.1 Detección del agente de sostén trazable desarrollado mediante *logging* de neutrones

A partir del registro generado por la herramienta de *logging* de neutrones pulsados mencionada en la sección 7.2.2, se logró detectar la presencia del agente de sostén trazable, desarrollado en el marco de esta tesis, en las dos etapas en las cuales fue bombeado.

En la Figura 7.6 (a y b) se presentan los registros obtenidos del pozo en las etapas de interés (etapas A y B). Cada columna en el gráfico (numeradas del 1 al 7) se denomina '*track*'.

En el *track* 1 se describen las distintas profundidades abarcadas en el pozo (en metros). No obstante, por motivos de confidencialidad de la información de la empresa, no se presentará el primer dígito (marcado con una X). Sin embargo, los valores anunciados muestran el intervalo de profundidades de operación. Por ejemplo, en la imagen a se observa que la región de interés se ubica entre x350 y x400 metros, es decir, un intervalo de 50 metros. Vale destacar que el gráfico se lee de forma vertical, a medida que se desciende en el mismo significa un descenso en la profundidad del pozo.

En el *track* 2 se muestra un perfil de rayos gama (curva roja), el cual se utiliza para conocer la litología de las rocas. En particular, interesa distinguir las pelitas y las areniscas (roca de interés), ambas rocas sedimentarias presentes en la formación. En amarillo se simbolizan las areniscas, en verde las pelitas, y en negro las denominadas pelitas negras, las cuales componen regiones denominadas cuellos pelíticos.

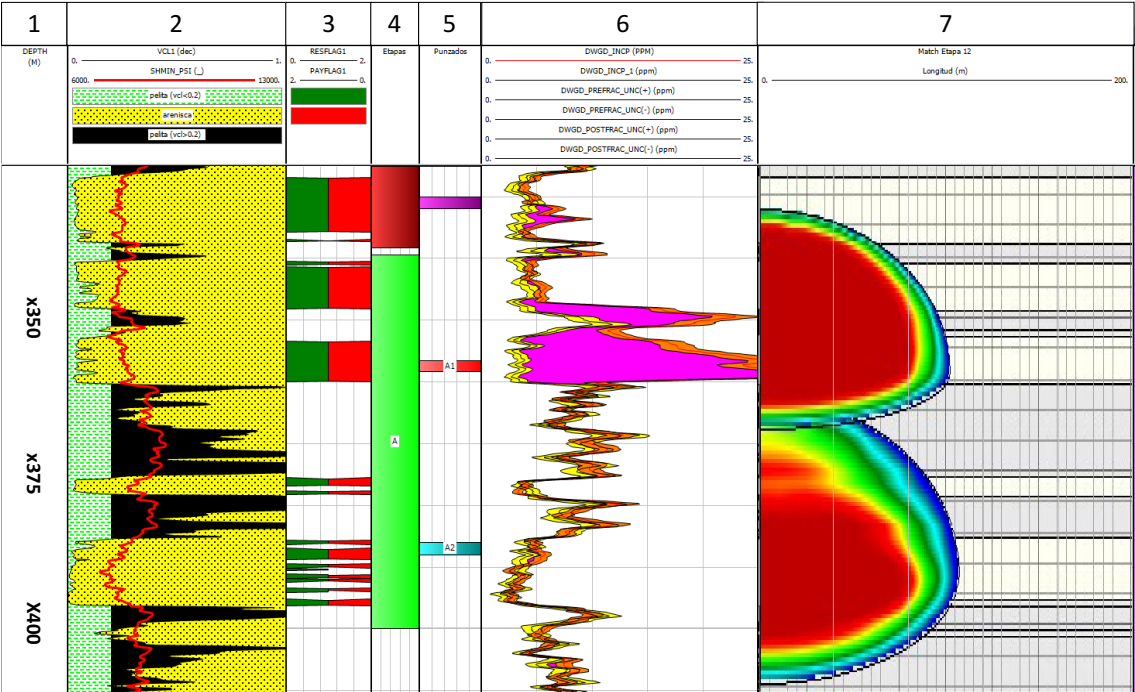
En el *track* 3 se muestran las denominadas banderas (*resflags* y *payflags*). Los *resflags* y *pay flags* son dos tipos de indicadores que se utilizan en los registros de pozos petroleros. Los *res flags* son indicadores que se utilizan para identificar las zonas de resistividad del pozo y brindan información sobre la porosidad, saturación en agua y presencia de hidrocarburos de una formación. Por otro lado, los *pay flags*

son indicadores que se utilizan para identificar las zonas que pueden producir hidrocarburos a precios económicos, es decir, relaciona aspectos físicos de la roca con aspectos económicos. La presencia de ambas banderas determina regiones óptimas para punzar.

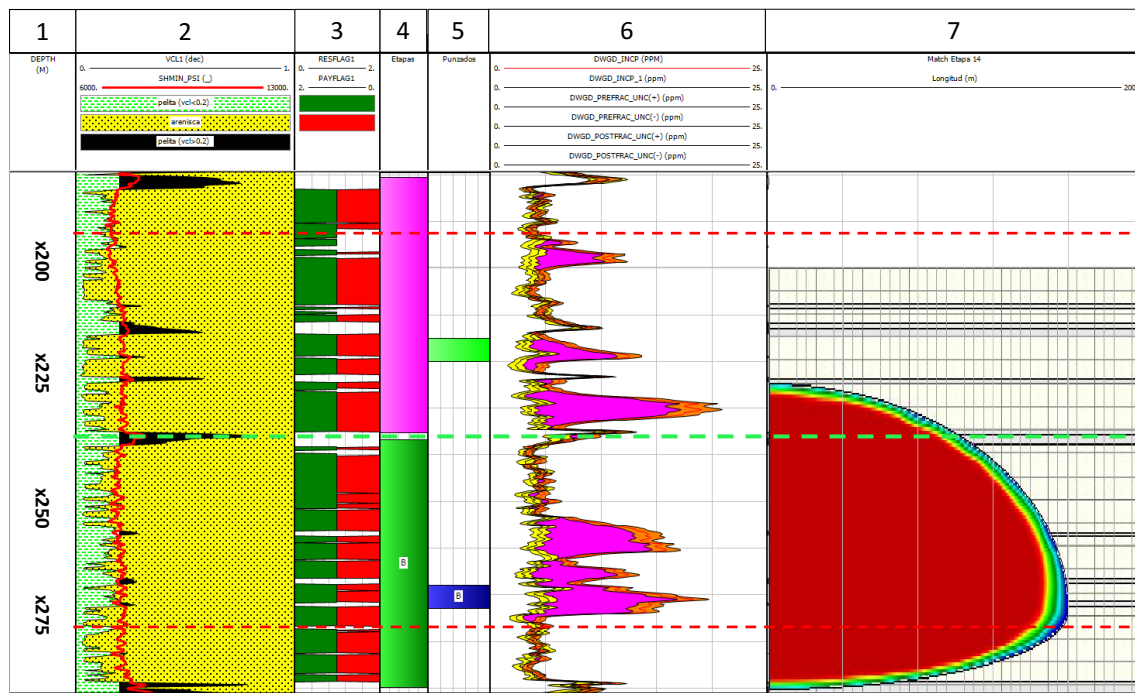
En el *track 4* se muestran bandas que simbolizan la amplitud de cada etapa, en color verde se identifican las etapas (A y B) en las cuales se bombeo agente de sostén trazable. Asimismo, en la columna 5 se muestran las zonas en las cuales se efectuó el punzado del pozo.

En el *track 6* se muestran las curvas *Dry Weight Gadolinium* (DWGD) generadas por la herramienta neutrones. La banda amarilla corresponde al registro pre fractura y su ancho está asociado a la incerteza de la medida, mientras que la banda naranja corresponde al registro luego de bombear el AS trazable. En color magenta se representa la resta entre ambas curvas y corresponde a la señal del gadolinio presente en el AS trazable.

Finalmente, en el *track 7* se muestra un registro PLT. En rojo se observan las zonas que producen gas luego de la operación de estimulación.



(a)



(b)
Figura 7.6. Registros Dry Weight Gadolinium (DWGD) pre y post estimulación (columna 6). La diferencia entre los perfiles se muestra en color magenta. (a) Etapa A (b) Etapa B.

En la etapa A (Figura 7.6a) se observa la presencia de gadolinio únicamente en el punzado superior A1, lo que permite interpretar que el agente de sostén trazable bombeado habría ingresado en su totalidad por el punzado superior A1 y no por el inferior A2. El registro PLT muestra que ambos *clusters* producen gas, por lo que el tratamiento podría haber comenzado en ambos punzados y a partir de un cierto volumen de agente de sostén no trazable ingresado en el punzado inferior, este dejó de admitir y el resto del tratamiento se desarrolló por el punzado superior. Este efecto pudo deberse a una restricción en el crecimiento de la fractura en el punzado inferior debido a la presencia de un cuello pelítico (marcado en negro en el *track* 2) con mayor esfuerzo mínimo (*Shmin*), que se encuentra por encima del mismo (curva roja en el *Track* 2). A partir de este análisis es posible inferir que el tratamiento se vio favorecido a desarrollarse por el punzado superior, y que el cuello pelítico entre ambas arenas de interés podría generar una barrera en el crecimiento de la fractura. En la etapa B se observan distintas zonas con detección de agente de sostén trazable bien definidas. Si se considera que en toda esta zona se desarrolló la fractura, se determina un crecimiento mínimo de aproximadamente 80 metros en altura, delimitado entre líneas rojas a trazos. Como se puede observar en la Figura 7.6b, el tope de la fractura determinado mediante el agente de sostén trazable se encuentra

32 m por encima del tope estimado en la simulación (*Track* 6 y 7, respectivamente). Esto confirmaría la hipótesis de que los cuellos pelíticos de poco espesor, que se encuentran intercalados en las areniscas, no generan una restricción en el crecimiento en altura de la fractura.

Por último, cabe mencionar que el registro PLT de la etapa B (Figura 7.6b) muestra una producción de gas normalizada 70 % mayor a la determinada en la etapa superior a la B (color magenta en el *track* 4), indicando que puede existir un drenaje desde la arenisca hacia la fractura de la etapa B. Mediante la línea a trazos verde se delimita la separación entre la etapa B y su etapa contigua superior.

7.2.4.2 Evaluación de la integridad del recubrimiento de los agentes de sostén trazables muestreados del pozo

En la Figura 7.7 se observa una imagen de las muestras recolectadas en el período de producción del pozo. Estas contienen tanto el agente de sostén trazable como agentes de sostén no trazables bombeados previamente durante la etapa de estimulación. A partir de las imágenes SEM, que se muestran en la Figura 7.8, fue posible estimar la proporción de agente de sostén trazable en las muestras analizadas. Se encontraron aproximadamente 2 o 3 granos de agente de sostén trazable por cada 60 agentes de sostén observados en la muestra. Este porcentaje, de aproximadamente 5 % del total de AS, es esperable para un aporte de dos etapas con agente de sostén trazable sobre un total de 17.



Figura 7.7. Fotografía de una muestra de AS tomada en el periodo de *flowback*. Se observan a simple vista los tres tipos de agentes de sostén utilizados en el tratamiento. El agente de sostén más oscuro corresponde al cerámico #20/40, el beige al cerámico #30/50 y el ámbar al agente de sostén trazable #20/40.

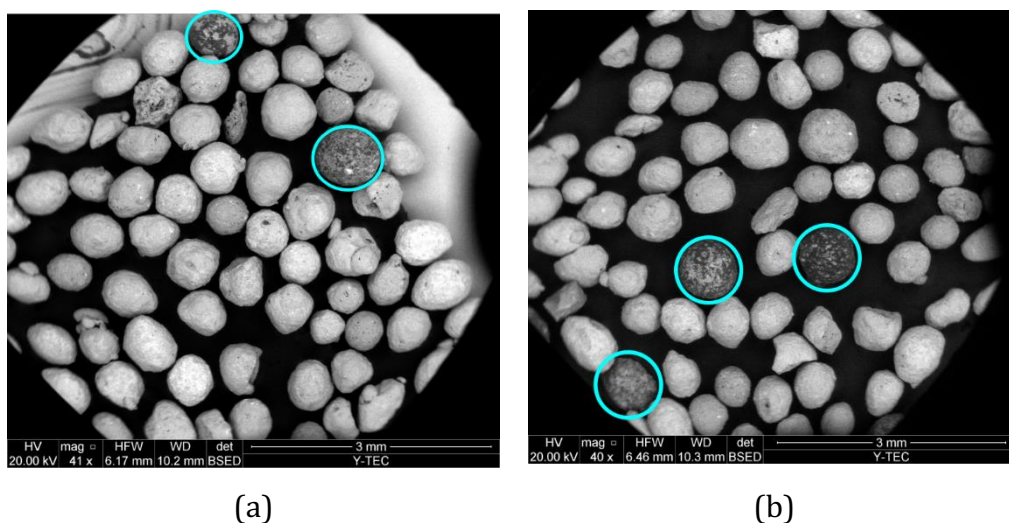


Figura 7.8. Muestras de agentes de sostén tomadas del agua de *flowback*, observadas en SEM. Conteo de granos: (a) 2 agentes de sostén resinados trazables y 63 cerámicos. (b) 3 agentes de sostén resinados trazables y 59 cerámicos.

Los agentes de sostén resinados fueron separados de las muestras de agentes de sostén y analizados en SEM. Se clasificaron según el tipo de erosión sufrida como "sin erosión", "erosión moderada" y "erosión alta". En las imágenes adquiridas a partir de SEM, se observan agentes de sostén normales sin erosión (Figura 7.9a), con la capa de resina preservada y las partículas de óxido de gadolinio (en color brillante) incluidas en la capa de resina (en color oscuro). En todas las muestras

analizadas se encontraron más del 80% de los agentes de sostén con el recubrimiento completamente preservado y aproximadamente el 95 %, del total, sin erosión o levemente erosionados (Figura 7.9b). Una proporción menor al 5% de los agentes de sostén se encontró con una elevada erosión del recubrimiento (Figura 7.9c). Es importante destacar que en el proceso de *flowback* los AS que retornan a la superficie sufren una segunda etapa de erosión, al igual que durante su bombeo. Por lo tanto, es esperable que el AS que permanece en el pozo presente un daño menor o igual que los AS muestreados durante el *flowback*.

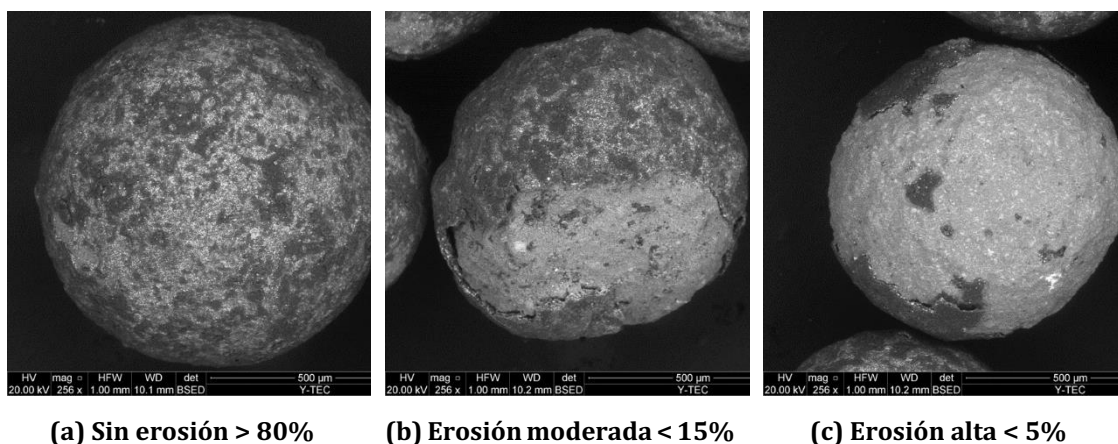


Figura 7.9. Imágenes SEM de muestras de *flowback* del agente de sostén trazable. Se clasifican según el tipo de erosión y la frecuencia de ocurrencia en las muestras analizadas. (a) Agente de sostén normal sin erosión, con la capa de resina y el Gd_2O_3 conservados. (b) Agente de sostén con erosión moderada donde se observa el desprendimiento parcial de la capa de resina. (c) Agente de sostén erosionado, donde se observa principalmente el sustrato cerámico.

Los resultados mostrados anteriormente son consistentes con lo observado mediante las pruebas de envejecimiento y de fricción, en la sección 5.10, en la cual se observó una buena resistencia química y mecánica, de los AS desarrollados, ante condiciones severas de fricción y entornos químicos agresivos, como lo es el agua de *flowback*.

7.3. Conclusiones

Durante la producción industrial se trabajó exitosamente en un proceso continuo de resinado a lo largo de los días de producción planificados. La estrategia de recubrimiento seleccionada para producir el AS fue multicapa2.

Se efectuaron los correspondientes ensayos de caracterización sobre muestras de los distintos lotes y los AS cumplieron ampliamente con las especificaciones

recomendadas bajo norma API19C. Además, la concentración de compuesto trazable adicionado efectivamente, fue superior al mínimo admisible en todos los casos. Finalmente, se determinó que el procesamiento a escala industrial genera un producto con especificaciones técnicas reproducibles entre diferentes *batches* y entre distintas jornadas laborales.

El producto elaborado para el piloto de campo es el primer agente de sostén resinado trazable desarrollado y producido a gran escala en el país, y cuenta con ventajas competitivas frente a otros productos comerciales importados como, por ejemplo, la posibilidad de utilizar diferentes mallas y sustratos (arenas naturales y cerámicos). El agente de sostén trazable cumple con las normas internacionales para agentes de sostén y sus propiedades no se ven afectadas por la presencia de las partículas de Gd_2O_3 en el *recubrimiento* de resina.

En el piloto de campo se probó con éxito el bombeo del agente de sostén resinado trazable malla 20/40 durante el proceso de estimulación hidráulica. Esto se verificó con la detección del gadolinio en las dos etapas donde se realizó el piloto, utilizando una herramienta de neutrones pulsados. Adicionalmente, los resultados aportaron nueva información para la evaluación del diseño de estimulación, a partir del análisis de los perfiles de gadolinio pre y post estimulación. En particular, se observaron variaciones en la disposición del agente de sostén trazable según la estrategia de terminación realizada (entrada limitada y centralizada).

Por último, se lograron coleccionar muestras de AS durante el *flowback* y verificar la conservación de la integridad de la capa de resina y del Gd_2O_3 .

Capítulo 8: Conclusiones finales

El trabajo desarrollado en esta tesis permitió fabricar agentes de sostén resinados trazables, a partir de la incorporación de compuestos que contienen elementos con elevada sección eficaz de captura neutrónica y, en particular, con gadolinio.

Este proyecto se inició por el grupo de investigación mediante el modelado computacional y ensayos experimentales sobre AS cerámicos con adición de Gd_2O_3 y Sm_2O_3 en su núcleo [64], [65], [69].

En la presente tesis se incorporó el estudio de arenas naturales como sustrato, tanto desde el punto de vista computacional como experimental. En ambos aspectos se evaluaron arenas resinadas y adicionadas con Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , y B_4C .

Mediante simulaciones computacionales se logró determinar la tasa de reacción de neutrones térmicos en los detectores y la supresión generada por los compuestos evaluados. Para el Gd_2O_3 se observaron supresiones significativas, en las tasas de reacción, a partir de una concentración del compuesto de 0,5 % en peso en el AS. Por otro lado, se encontró que el B_4C y Sm_2O_3 , también generan supresiones significativas si su concentración en el AS es superior a 1,5 % en peso.

En base a lo mencionado anteriormente, se decidió comenzar con las primeras pruebas experimentales utilizando, en la formulación de los AS trazables, los compuestos Gd_2O_3 y Sm_2O_3 , siendo el principal candidato el Gd_2O_3 .

Mediante los primeros ensayos de laboratorio se identificaron y ajustaron los parámetros de procesamiento que determinan la performance de los AS resinados trazables. Estas pruebas luego fueron efectuadas a escala de planta piloto, donde los volúmenes operativos son significativamente mayores, involucrando el reajuste de parámetros. La evolución de este desarrollo consistió en una alternancia iterativa entre ambas escalas, ya que, al probar nuevos insumos o variables de procesamiento, fue necesario volver al laboratorio y reajustar parámetros antes de pasar nuevamente a escala piloto. Durante el desarrollo en estas escalas se utilizaron los compuestos trazables mencionados anteriormente, se evaluaron sustratos de distinto material y granulometría, y se evaluaron resinas comerciales importadas, que fueron diseñadas y validadas específicamente para AS. Además, se evaluó la factibilidad de utilizar una resina de producción nacional, con propiedades similares a las importadas.

De los resultados obtenidos en estas escalas, se identificaron, como parámetros fundamentales de procesamiento, la temperatura, los tiempos de adición de aditivos y la velocidad de mezclado. Respecto a los insumos, se determinó que la incorporación del compuesto trazable no afecta la performance del recubrimiento ni del AS en el intervalo de concentraciones evaluado. Además, el recubrimiento de resina y el compuesto trazable presentan buena estabilidad química y mecánica, ante condiciones severas, generadas con las capacidades del laboratorio.

Finalmente, los AS desarrollados en estas escalas cumplen ampliamente con todas las especificaciones recomendadas por la norma internacional API19C.

Por otro lado, durante el avance del proyecto, y con motivo de aumentar las probabilidades de éxito ante la posible validación de esta tecnología en una prueba piloto, se decidió estratégicamente, continuar el desarrollo utilizando como compuesto trazable el Gd_2O_3 y la resina importada RI (específica para AS).

Posteriormente, se avanzó con el desarrollo del producto en un escalado industrial donde se identificaron inefficiencias en la incorporación del Gd_2O_3 al recubrimiento de resina. Mediante SEM se observó que parte del compuesto se adhiere débilmente a la superficie de recubrimiento, generando posteriores pérdidas del mismo. Por lo tanto, se generaron nuevas estrategias de procesamiento, modificando la estructura del recubrimiento. De esta manera, se logró optimizar la eficiencia en la adición del óxido. Luego de todas las pruebas, ajustes y optimización de parámetros, se evaluó la performance de los AS trazables generados, cumpliendo exitosamente con las especificaciones sugeridas por la norma API19C.

Luego del éxito en el escalado industrial del producto, junto con YPF se avanzó en un piloto de campo. En esta etapa, se fabricaron en la planta industrial, 60 toneladas de los AS trazables desarrollados. Estos fueron trasladados hasta la locación del yacimiento y se bombearon exitosamente durante la operación de estimulación hidráulica, en un pozo *tight* de YPF. La operación consistió en un total de 17 etapas de fractura, de las cuales 2 se destinaron al bombeo de los agentes de sostén trazables desarrollados. Mediante una herramienta de *logging* de neutrones pulsados, se efectuaron registros pre y post estimulación.

Los resultados del piloto mostraron una detección exitosa de los agentes de sostén trazables en el pozo. Esto permitió validar la tecnología desarrollada a lo largo de

esta tesis y, además, generar información valiosa para los futuros diseños de estimulación hidráulica de YPF.

La tecnología desarrollada fue transferida a la empresa Cividino y es el primer agente de sostén resinado y trazable producido en Argentina.

Referencias

- [1] Cruz Arcieri, *Aspectos técnicos, económicos y estratégicos de la exploración y producción de hidrocarburos*, Víctor Casalotti. Buenos Aires: Instituto Argentino del Petróleo y Gas (IAPG), 2011.
- [2] «Historia de Vaca Muerta», *Argentina.gob.ar*, 27 de agosto de 2018. <https://www.argentina.gob.ar/economia/energia/vaca-muerta/historia> (accedido 13 de mayo de 2023).
- [3] D. A. Kietzmann y V. V. Vennari, «Sedimentología y estratigrafía de la Formación Vaca Muerta (Tithoniano-Berriasiano) en el área del cerro Domuyo, norte de Neuquén, Argentina», *Andean geology*, vol. 40, n.º 1, pp. 41-65, ene. 2013, doi: 10.5027/andgeoV40n1-a02.
- [4] «Vaca Muerta». <http://www.shaleenargentina.com.ar/vaca-muerta> (accedido 13 de mayo de 2023).
- [5] G. Sieben, «Caracterización geológica y geoquímica de la Formación Vaca Muerta en seis pozos del centro de la Cuenca Neuquina. Una contribución a la prospección.», Universidad Nacional del Comahue. Facultad de Ingeniería, 2017.
- [6] H. Leanza, F. Sattler, R. Martínez, y O. Carbone, «La Formación Vaca Muerta y equivalentes (Jurásico Tardío - Cretácico Temprano) en la Cuenca Neuquina», 2011, pp. 113-130.
- [7] D. A. Kietzmann y V. V. Vennari, «Sedimentología y estratigrafía de la Formación Vaca Muerta (Tithoniano-Berriasiano) en el área del cerro Domuyo, norte de Neuquén, Argentina», *Andean geology*, vol. 40, n.º 1, pp. 41-65, ene. 2013, doi: 10.5027/andgeoV40n1-a02.
- [8] M. D. Corva, «Caracterización sísmica mediante inversión estocástica de la Formación Vaca Muerta, Cuenca Neuquina», Tesis, Universidad Nacional de La Plata, 2022. Accedido: 1 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/138618>
- [9] «VACA MUERTA – POZOS SHALE A FM. VM – Ministerio de Energía y Recursos Naturales». <https://www.energianeuquen.gob.ar/pozos-shale-a-fm-vm/> (accedido 13 de mayo de 2023).
- [10] «Defining Completion». <https://www.slb.com/resource-library/oilfield-review/defining-series/defining-completion> (accedido 13 de mayo de 2023).
- [11] «eTool: Oil and Gas Well Drilling and Servicing - Well Completion | Occupational Safety and Health Administration». <https://www.osha.gov/etools/oil-and-gas/well-completion> (accedido 13 de mayo de 2023).
- [12] Catzin Ortega Alfredo Cuauhtémoc y Tobon Cortes Julio Jorge, «Caracterización inicial de yacimientos petroleros con base en la información del primer pozo perforado (descubridor)», Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2016. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.unam.mx/contenidos/351848>
- [13] «eTool: Oil and Gas Well Drilling and Servicing - Drilling - Casing Operations | Occupational Safety and Health Administration». <https://www.osha.gov/etools/oil-and-gas/drilling/casing-operations> (accedido 13 de mayo de 2023).
- [14] T. Siderca, «Manual de selección de Casing - OilProduction», *E-max*. <http://oilproduction.net/perforacion/item/363-manual-de-seleccion-de-casing> (accedido 13 de mayo de 2023).

- [15] R. K. Rufini (YPF) Fernando Arias, Horacio, «De perforar con casing a perforar con tubing: un cambio de paradigmas - OilProduction», *E-max*. <http://oilproduction.net/perforacion/item/3342-de-perforar-con-casing-a-perforar-con-tubing-un-cambio-de-paradigmas> (accedido 13 de mayo de 2023).
- [16] Equipment 911, «Manual de Terminación y Mantenimiento de Pozos - OilProduction», *E-max*. <http://oilproduction.net/workover/item/352-manual-de-terminacion-y-mantenimiento-de-pozos> (accedido 13 de mayo de 2023).
- [17] «Manual Tenaris Casing Tubing - Free Download PDF». https://kupdf.net/download/manual-tenaris-casing-tubing_632a29ece2b6f5ac4ce7c4ab_pdf (accedido 13 de mayo de 2023).
- [18] «eTool : Oil and Gas Well Drilling and Servicing - Servicing - Special Services | Occupational Safety and Health Administration». <https://www.osha.gov/etools/oil-and-gas/servicing/special-services#cementing> (accedido 13 de mayo de 2023).
- [19] «Cementing operations», *PetroWiki*, 15 de enero de 2018. https://petrowiki.spe.org/Cementing_operations (accedido 13 de mayo de 2023).
- [20] «cementing». <https://glossary.slb.com/es/terms/c/cementing> (accedido 13 de mayo de 2023).
- [21] R. A. Varela y G. Berkovi, «Estudio integrado para solucionar la estabilidad durante la perforación y terminación en Cañadón Amarillo (Mendoza)», dic. 2015, [En línea]. Disponible en: https://www.petrotecnica.com.ar/diciembre15/Sin_publicidad/EstudioInt.pdf
- [22] M. J. Economides, A. D. Hill, y C. Ehlig-Economides, *Petroleum Production Systems*. PTR Prentice Hall, 1994.
- [23] «Diseño, Manejo y Seleccin de Tuberia de Produccion | PDF», *Scribd*. <https://es.scribd.com/document/38889633/DISENO-MANEJO-Y-SELECCION-DE-TUBERIA-DE-PRODUCCION> (accedido 13 de mayo de 2023).
- [24] P. De la Fuente, «TERMINACIÓN DE POZOS PETROLEROS», Instituto politécnico Nacional, México, 2019. [En línea]. Disponible en: <http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/26994>
- [25] L. Britt, «Fracture stimulation fundamentals», *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 8, pp. 34-51, sep. 2012, doi: 10.1016/j.jngse.2012.06.006.
- [26] «Hydraulic fracturing ('fracking') techniques, including reporting requirements and governance arrangements».
- [27] Álvarez López Blanca Ingrid, «Fracturamiento Hidraulico Multietapas», Universidad Nacional Autonoma de México, México. [En línea]. Disponible en: https://ru.dgb.unam.mx/handle/DGB_UNAM/TES01000692563
- [28] R. Tompkins, N. Smith, B. Wellhoefer, S. Yuyi, B. Rhodes, y P. Stivers, «Factors Affecting Effective Millout of Multistage Fracturing Sleeves in Horizontal Wellbores», en *All Days*, The Woodlands, Texas, USA: SPE, mar. 2013, p. SPE-163899-MS. doi: 10.2118/163899-MS.
- [29] Z. Rahim, A. Al-Kanaan, H. Al-Anazi, R. Kayumov, y Z. Al-Jalal, «Comparing Effectiveness Between Cemented Plug and Perf and Open Hole Ball Drop Completion Assemblies to Ensure Optimal Multistage Fracturing Treatment and Well Performance — Field Examples», en *Day 1 Mon, November 09, 2015*, Abu Dhabi, UAE: SPE, nov. 2015, p. D011S012R003. doi: 10.2118/177511-MS.
- [30] L. Behrmann *et al.*, «Técnicas de diseño de los disparos para optimizar la productividad», *Oilfield Review*, vol. 4, n.º 4, pp. 54-69, 1992.

- [31] «Perforación de pozos petroleros en tierra - Google Books». https://www.google.com.ar/books/edition/Perforaci%C3%B3n_de_pozos_petroleros_en_tier/1b6kDwAAQBAJ?hl=es-419&gbpv=1&dq=punzado+de+pozos&pg=SA10-PA52&printsec=frontcover&bshw=bshwcqp/1,bshwcqp/1 (accedido 13 de mayo de 2023).
- [32] «Perforating». <https://www.halliburton.com/en/completions/well-completions/perforating> (accedido 13 de mayo de 2023).
- [33] J. E. Brooks, «A Simple Method for Estimating Well Productivity», en *All Days*, The Hague, Netherlands: SPE, jun. 1997, p. SPE-38148-MS. doi: 10.2118/38148-MS.
- [34] B. Chen *et al.*, «A Review of Hydraulic Fracturing Simulation», *Arch Computat Methods Eng*, vol. 29, n.º 4, pp. 1-58, jun. 2022, doi: 10.1007/s11831-021-09653-z.
- [35] F. Liang, M. Sayed, G. A. Al-Muntasheri, F. F. Chang, y L. Li, «A comprehensive review on proppant technologies», *Petroleum*, vol. 2, n.º 1, pp. 26-39, mar. 2016, doi: 10.1016/j.petlm.2015.11.001.
- [36] J. D. Arthur, B. K. Bohm, B. J. Coughlin, M. A. Layne, y D. Cornue, «Evaluating the Environmental Implications of Hydraulic Fracturing in Shale Gas Reservoirs», en *All Days*, San Antonio, Texas: SPE, mar. 2009, p. SPE-121038-MS. doi: 10.2118/121038-MS.
- [37] A. Dahi Taleghani, «Analysis of hydraulic fracture propagation in fractured reservoirs : an improved model for the interaction between induced and natural fractures», may 2009, Accedido: 21 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://repositories.lib.utexas.edu/handle/2152/18381>
- [38] M. Bruzzon, A. Cremonini, y F. Melendo, «Estimulación hidráulica de pozos verticales y horizontales».
- [39] A. Mocciaro, «Desarrollo de agentes de sostén cerámicos de baja densidad utilizados para la explotación de petróleo y gas no convencionales mediante ligas nanoestructuradas», Doctor en Ciencias Exactas, área Química, Universidad Nacional de La Plata, 2018. doi: 10.35537/10915/74096.
- [40] M. E. Fernández, «Transporte y estabilidad de agentes de sostén en fractura hidráulica para la estimulación de yacimientos de hidrocarburos no convencionales.».
- [41] I. M. Giglio, «Actualidad de los agentes de sostén», *Petrotecnia*, pp. 26-35, feb. 2018.
- [42] T. Ferrer Deheza y G. Montamat, «Estudio de prefactibilidad del desarrollo del mercado de proppant en la Argentina», 2012, Accedido: 4 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://ri.itba.edu.ar/handle/123456789/943>
- [43] C. Navarro Rodríguez, «Teoría del Fracturamiento Hidráulico», 2017.
- [44] D. G. Gallagher, «The Hierarchy of Oily Conductivity», *Journal of Petroleum Technology*, vol. 63, n.º 04, pp. 18-19, abr. 2011, doi: 10.2118/0411-0018-JPT.
- [45] M. Baldini, «Simulación del transporte de agente de sostén en estimulación hidráulica», 2020, Accedido: 2 de marzo de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://ria.utn.edu.ar/xmlui/handle/20.500.12272/5521>
- [46] International Organization for Standardization, «ISO 13503-2:2006», *ISO*. <https://www.iso.org/standard/36976.html> (accedido 2 de marzo de 2023).
- [47] H. D. Smith y R. Duenckel, «(54) SPECTRAL IDENTIFICATION OF PROPPANT IN SUBTERRANEAN FRACTURE ZONES», p. 38.

- [48] H. D. S. Jr, M. P. Smith, y R. Duenckel, «Methods of identifying high neutron capture cross section doped proppant in induced subterranean formation fractures», US8234072B2, 31 de julio de 2012 Accedido: 19 de abril de 2021. [En línea]. Disponible en: <https://patents.google.com/patent/US8234072/en>
- [49] W. Wu, M. Tong, L. Xiao, y J. Wang, «Porosity sensitivity study of the compensated neutron logging tool», *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 108, pp. 10-13, ago. 2013, doi: 10.1016/j.petrol.2013.04.020.
- [50] D. V. Ellis, «Some insights on neutron measurements», *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 37, n.º 2, pp. 959-965, abr. 1990, doi: 10.1109/23.106743.
- [51] D. V. Ellis y J. M. Singer, Eds., *Well Logging for Earth Scientists*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2007. doi: 10.1007/978-1-4020-4602-5.
- [52] M. F. L'Annunziata, «Neutron Radiation», en *Radioactivity*, Elsevier, 2016, pp. 361-389. doi: 10.1016/B978-0-444-63489-4.00010-1.
- [53] Z. U. Koreschi, «Interactions of neutrons with matter», en *Nuclear Engineering Mathematical Modeling and Simulation*, Elsevier, 2022, pp. 51-101. doi: 10.1016/B978-0-323-90618-0.00002-8.
- [54] «neutron_generator».
https://glossary.slb.com/es/terms/n/neutron_generator (accedido 5 de junio de 2023).
- [55] T. W. Crane y M. P. Baker, «Neutron detectors», *Passive Nondestructive Assay of Nuclear Materials*, n.º 13, pp. 1-28, 1991.
- [56] «Application He-3 Neutron Detectors».
- [57] L. E. Cevallos Robalino, «Detección de sustancias mediante el uso de fuentes de neutrones», PhD Thesis, Universidad Politécnica de Madrid, 2019. doi: 10.20868/UPM.thesis.56732.
- [58] A. C. Ortiz, D. E. Hryb, J. R. Martínez, y R. A. Varela, «Hydraulic Fracture Height Estimation in an Unconventional Vertical Well in the Vaca Muerta Formation, Neuquen Basin, Argentina», presentado en SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference, OnePetro, feb. 2016. doi: 10.2118/179145-MS.
- [59] F. Torres, W. Reinoso, M. Chapman, X. Han, y P. Campo, «Field Application of New Proppant-Detection Technology—A Case History in the Putumayo Basin of Colombia», presentado en SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference, OnePetro, abr. 2012. doi: 10.2118/152251-MS.
- [60] L. L. Gadeken y H. D. Smith, «Tracerscan - A Spectroscopy Technique For Determining The Distribution Of Multiple Radioactive Tracers In Downhole Operations», presentado en SPWLA 27th Annual Logging Symposium, OnePetro, jun. 1986. Accedido: 2 de marzo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://onepetro.org/SPWLAALS/proceedings-abstract/SPWLA-1986/All-SPWLA-1986/18726>
- [61] J. Zhang y H. D. Smith, «A Determination of the Capability of Using Gadolinium Tagged Proppant To Evaluate Propped Fracture Width», presentado en SPWLA 58th Annual Logging Symposium, OnePetro, jun. 2017. Accedido: 19 de abril de 2021. [En línea]. Disponible en: <https://onepetro.org/SPWLAALS/proceedings/SPWLA17/4-SPWLA17/D043S009R001/28637>
- [62] «CARBONRT inert tracer technology for ceramic completed wells».
<https://carboceramics.com:443/products/proppant-technologies/fracture-evaluation/carbonrt-product-detail> (accedido 21 de mayo de 2023).

- [63] J. M. Martínez, «Desarrollo y evaluación de compósitos cerámicos y recubrimientos a partir de arcillas nanoestructuradas», Doctor en Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 2018. doi: 10.35537/10915/68418.
- [64] M. Hernández *et al.*, «High macroscopic neutron capture cross section ceramics based on bauxite and Gd₂O₃», *Sci Sintering*, vol. 52, n.º 4, pp. 387-403, 2020, doi: 10.2298/SOS2004387H.
- [65] M. F. Hernández, «Incorporación de boro en cerámicos tecnológicos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: Procesamiento y propiedades», Doctor en Ciencias Exactas, área Química, Universidad Nacional de La Plata, 2018. doi: 10.35537/10915/111925.
- [66] K. D. Pangilinan, A. C. C. de Leon, y R. C. Advincula, «Polymers for proppants used in hydraulic fracturing», *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 145, pp. 154-160, sep. 2016, doi: 10.1016/j.petrol.2016.03.022.
- [67] M. L. Arias, D. Gonzalez, Maceroni, y G. Martínez, «RFI Resinas Fenólicas (Confidencial) - Documento en posesión de Y-TEC», vol. Informe de avance 1, n.º 632/2015, 1 de diciembre de 2015.
- [68] M. L. Arias, V. Favre, y M. Lioi, «Agentes de sostén resinados: Productos precurables a partir de arena RN (Confidencial) - Documento en posesión de Y-TEC». 2018.
- [69] M. S. Herrera, A. Ortiz, D. Hryb, y N. M. Rendtorff, «Detectability of smart proppants traced with gadolinium and samarium in the Vaca Muerta formation», *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 179, pp. 312-320, ago. 2019, doi: 10.1016/j.petrol.2019.04.064.
- [70] Ö. Akçali, O. Toker, B. Bilmez, y O. İçelli, «Efficiency analysis of multiple detector effects on MCNP 6.2 simulations», *Progress in Nuclear Energy*, vol. 139, p. 103892, sep. 2021, doi: 10.1016/j.pnucene.2021.103892.
- [71] J. S. Hendricks, M. T. Swinhoe, y A. Favalli, «Introduction», en *Monte Carlo N-Particle Simulations for Nuclear Detection and Safeguards*, Cham: Springer International Publishing, 2022, pp. 1-4. doi: 10.1007/978-3-031-04129-7_1.
- [72] S. A. Enger, P. Munck af Rosenschöld, A. Rezaei, y H. Lundqvist, «Monte Carlo calculations of thermal neutron capture in gadolinium: A comparison of GEANT4 and MCNP with measurements: GEANT4 and MCNP calculations of thermal neutron capture», *Med. Phys.*, vol. 33, n.º 2, pp. 337-341, ene. 2006, doi: 10.1118/1.2150787.
- [73] J. Kulesza *et al.*, «MCNP® Code Version 6.3.0 Theory & User Manual», LA-UR-22-30006, 1889957, sep. 2022. doi: 10.2172/1889957.
- [74] A. M. Shehada y V. P. Krivobokov, «Simulation study of the response of a highly sensitive silver-activation detector for neutron detection using MCNP code», *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 189, p. 109732, dic. 2021, doi: 10.1016/j.radphyschem.2021.109732.
- [75] A. S. Habib, D. A. Bradley, P. H. Regan, y A. L. Shutt, «The use of MCNP and gamma spectrometry in supporting the evaluation of NORM in Libyan oil pipeline scale», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 619, n.º 1-3, pp. 245-251, jul. 2010, doi: 10.1016/j.nima.2009.12.083.
- [76] J. Zhang, H. Smith, T. Palisch, y L. Reynaud, «A Novel Technology for Locating and Evaluating Hydraulic Fractures in Horizontal Wells – Modeling and Field Results», en *Day 1 Mon, September 24, 2018*, Dallas, Texas, USA: SPE, sep. 2018, p. D011S004R003. doi: 10.2118/191707-MS.

- [77] T. Goorley *et al.*, «Features of MCNP6», en *SNA + MC 2013 - Joint International Conference on Supercomputing in Nuclear Applications + Monte Carlo*, D. Caruge, C. Calvin, C. M. Diop, F. Malvagi, y J.-C. Trama, Eds., Paris, France: EDP Sciences, 2014, p. 06011. doi: 10.1051/snamc/201406011.
- [78] M. S. Herrera, «Simulación computacional de la producción de flujos neutrónicos y planificación de tratamiento para la terapia por Captura Neutrónica en Boro con Aceleradores», 2014, Accedido: 4 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.cnea.gob.ar/nuclea/handle/10665/1836>
- [79] A. Casero y M. Rylance, «The Unconventional Unconventionals: Tectonically Influenced Regions, Stress States and Casing Failures», en *Day 3 Thu, February 06, 2020*, The Woodlands, Texas, USA: SPE, ene. 2020, p. D031S007R002. doi: 10.2118/199710-MS.
- [80] «MatWeb - El recurso de información de materiales en línea». <https://www.matweb.com/search/QuickText.aspx?SearchText=steel%20carbon> (accedido 28 de mayo de 2023).
- [81] R. M. Jr, C. Gesh, R. Pagh, R. Rucker, y R. W. Iii, «Compendium of Material Composition Data for Radiation Transport Modeling».
- [82] T. K. Perkins y L. R. Kern, «Widths of Hydraulic Fractures», *Journal of Petroleum Technology*, vol. 13, n.º 09, pp. 937-949, sep. 1961, doi: 10.2118/89-PA.
- [83] J. B. Surjaatmadja, B. W. McDaniel, L. R. Case, L. E. East, y J. F. Pyecroft, «Consideration for Future Stimulation Options Is Vital in Deciding Horizontal Well Drilling and Completion Schemes for Production Optimization», *SPE Production & Operations*, vol. 23, n.º 02, pp. 158-169, may 2008, doi: 10.2118/103774-PA.
- [84] J. Liu *et al.*, «A method to improve the sensitivity of neutron porosity measurement based on D-T source», *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 33, pp. 879-884, jul. 2016, doi: 10.1016/j.jngse.2016.06.028.
- [85] «hydrogen_index». https://glossary.slb.com/es/terms/h/hydrogen_index (accedido 7 de junio de 2023).
- [86] T. Cywicka-Jakiel, U. Woynicka, y T. Zorski, «The use of the MCNP code for the quantitative analysis of elements in geological formations», presentado en International conference on supercomputing in nuclear applications SNA'2003, France, 2003.
- [87] G. Otharán *et al.*, «Análisis de facies en depósitos de grano fino asociados a flujos de fango. Formación Vaca Muerta (Tithoniano-Valanginiano), Cuenca Neuquina central, Argentina», *Andean Geology*, vol. 47, pp. 384-417, may 2020, doi: 10.5027/andgeoV47n2-3061.
- [88] K. J. R. Rosman y P. D. P. Taylor, «Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report)», *Pure and Applied Chemistry*, vol. 70, n.º 1, pp. 217-235, ene. 1998, doi: 10.1351/pac199870010217.
- [89] «Livechart - Tabla de nucleidos - Estructura nuclear y datos de descomposición». <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html> (accedido 1 de marzo de 2023).
- [90] «Table of Nuclides». <https://atom.kaeri.re.kr/nuchart/?zlv=0#> (accedido 28 de mayo de 2023).
- [91] M. M. Garza, «Metodología para la caracterización del agua de formación en pozos de gas en aguas profundas», vol. 59, n.º 3, 2019.

- [92] C. Carpenter, «Integrated Approach Determines Formation-Water Salinity», *Journal of Petroleum Technology*, vol. 74, n.º 12, pp. 80-82, dic. 2022, doi: 10.2118/1222-0080-JPT.
- [93] R. Veiga, A. Bande, E. Micucci, A. Mosquera, y C. Macellari, «Análisis de la capacidad de almacenamiento de gas», *Petrotecnia*, 2019, [En línea]. Disponible en: <https://www.petrotecnia.com.ar/319/Analisis.pdf>
- [94] M. de L. A. Tinte Montalbetti, S. K. Valdez, y H. R. Flores, «Industria argentina de los boratos: Situación actual y perspectivas», feb. 2011, Accedido: 28 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/146045>
- [95] L. Tian *et al.*, «A new diffusion effect correction method in pulsed neutron capture logging», *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 204, p. 108673, sep. 2021, doi: 10.1016/j.petrol.2021.108673.
- [96] Q. Chen *et al.*, «Quantitatively determining gas content using pulsed neutron logging technique in closed gas reservoir», *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 198, p. 108149, mar. 2021, doi: 10.1016/j.petrol.2020.108149.
- [97] «Pulsar Spectroscopy». <https://www.slb.com/reservoir-characterization/surface-and-downhole-logging/wireline-cased-hole-logging/pulsar-spectroscopy> (accedido 12 de agosto de 2022).
- [98] J. Liu, F. Zhang, R. P. Gardner, G. Hou, Q. Zhang, y H. Li, «A method to evaluate hydraulic fracture using proppant detection», *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 105, pp. 139-143, nov. 2015, doi: 10.1016/j.apradiso.2015.08.003.
- [99] H. D. Smith, R. Duenckel, y X. Han, «A New Nuclear Logging Method to Locate Proppant Placement in Induced Fractures», presentado en SPWLA 54th Annual Logging Symposium, OnePetro, jun. 2013. Accedido: 4 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://onepetro.org/SPWLAALS/proceedings-abstract/SPWLA13/All-SPWLA13/28239>
- [100] D. Milton-Taylor, C. Stephenson, y M. I. Asgian, «Factors Affecting the Stability of Proppant in Propped Fractures: Results of a Laboratory Study», en *All Days*, Washington, D.C.: SPE, oct. 1992, p. SPE-24821-MS. doi: 10.2118/24821-MS.
- [101] C. N. Fredd, S. B. McConnell, C. L. Boney, y K. W. England, «Experimental Study of Hydraulic Fracture Conductivity Demonstrates the Benefits of Using Proppants», en *All Days*, Denver, Colorado: SPE, mar. 2000, p. SPE-60326-MS. doi: 10.2118/60326-MS.
- [102] M. I. Asgian, P. A. Cundall, y B. H. G. Brady, «The Mechanical Stability of Propped Hydraulic Fractures: A Numerical Study», *Journal of Petroleum Technology*, vol. 47, n.º 03, pp. 203-208, mar. 1995, doi: 10.2118/28510-PA.
- [103] P. Gabbott, «Fast Scanning DSC», en *Principles and Applications of Thermal Analysis*, P. Gabbott, Ed., Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2008, pp. 51-86. doi: 10.1002/9780470697702.ch2.
- [104] P. J. Haines, *Thermal methods of analysis: principles, applications and problems*. London: Blackie Academic & Professional, 1995.
- [105] J.-P. Pascault y R. J. J. Williams, «Thermosetting Polymers», en *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, E. Saldívar-Guerra y E. Vivaldo-Lima, Eds., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013, pp. 519-533. doi: 10.1002/9781118480793.ch28.
- [106] A. Shrivastava, «Introduction to Plastics Engineering», en *Introduction to Plastics Engineering*, Elsevier, 2018, pp. 1-16. doi: 10.1016/B978-0-323-39500-7.00001-0.

- [107] W. Horadam, N. Venkat, T. Tran, L. Bai, K. Josyula, y V. Mehta, «Leaching studies on Novolac resin-coated proppants-performance, stability, product safety, and environmental health considerations», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, n.º 8, p. 45845, feb. 2018, doi: 10.1002/app.45845.
- [108] R. E. Schroeder, «Pressure vessel for testing fluid samples», US4805443A, 21 de febrero de 1989 Accedido: 19 de abril de 2021. [En línea]. Disponible en: <https://patents.google.com/patent/US4805443A/en>
- [109] R. Anaya, J. M. Martínez, M. F. Hernández, M. S. Herrera, y N. M. Rendtorff, «Individual diametral compression behavior of a ceramic proppant», *Ceramics International*, vol. 48, n.º 21, pp. 32357-32365, nov. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.07.179.
- [110] A. Khalili y K. Kromp, «Statistical properties of Weibull estimators», *J Mater Sci*, vol. 26, n.º 24, pp. 6741-6752, dic. 1991, doi: 10.1007/BF02402669.
- [111] J. Lamon, «Statistical-Probabilistic Approaches to Brittle Fracture: The Weibull Model», en *Brittle Fracture and Damage of Brittle Materials and Composites*, Elsevier, 2016, pp. 35-49. doi: 10.1016/B978-1-78548-121-5.50002-8.
- [112] Y. Hiramatsu y Y. Oka, «Determination of the tensile strength of rock by a compression test of an irregular test piece», *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, vol. 3, n.º 2, pp. 89-90, may 1966, doi: 10.1016/0148-9062(66)90002-7.
- [113] H. D. S. Jr y R. Duenckel, «Spectral identification of proppant in subterranean fracture zones», US8648309B2, 11 de febrero de 2014 Accedido: 19 de abril de 2021. [En línea]. Disponible en: <https://patents.google.com/patent/US8648309/en>
- [114] L. Pilato, Ed., *Phenolic Resins: A Century of Progress*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-04714-5.
- [115] International Organization for Standardization, «ISO 10082:1999», *ISO*. <https://www.iso.org/standard/28610.html> (accedido 2 de marzo de 2023).
- [116] «Phenolic Novolac And Resol Resins - Phenolic thermosetting resin». <https://www.plenco.com/phenolic-novolac-resol-resins.htm> (accedido 5 de enero de 2022).
- [117] R.-M. Wang, S.-R. Zheng, y Y.-P. Zheng, «3 - Matrix materials», en *Polymer Matrix Composites and Technology*, R.-M. Wang, S.-R. Zheng, y Y.-P. Zheng, Eds., en Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. Woodhead Publishing, 2011, pp. 101-548. doi: 10.1533/9780857092229.1.101.
- [118] J. A. Brydson, «23 - Phenolic Resins», en *Plastics Materials (Seventh Edition)*, J. A. Brydson, Ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999, pp. 635-667. doi: 10.1016/B978-075064132-6/50064-4.
- [119] «Cividino Hnos S.A.» <http://www.cividino.com.ar/> (accedido 1 de marzo de 2023).
- [120] A. Anaya-Durand y H. Pedroza-Flores, «Escalamiento, el arte de la ingeniería química: Plantas piloto, el paso entre el huevo y la gallina».
- [121] R. A. Gonzalez, «Escalado de Procesos. Principios Básicos», 2018, p. 1 a 21.
- [122] R. B. Bird, W. E. Stewart, y E. N. Lightfoot, *Fenómenos de transporte*. Reverte, 2020. [En línea]. Disponible en: <https://books.google.com.ar/books?id=pF8OEAAAQBAJ>
- [123] M. L. Castelló Gómez, M. C. Barrera Puigdollers, E. Pérez Esteve, y N. Betoret Valls, «Mezcla de sólidos», 2017.

- [124] J. R. Montes, L. C. Martínez, y J. C. R. Romero, *Procesos industriales para materiales metálicos: (2ª Edición)*. Vision Net, 2006. [En línea]. Disponible en: <https://books.google.com.ar/books?id=SVBGgraQiREC>
- [125] C. André, J. F. Demeyre, C. Gatumel, H. Berthiaux, y G. Delaplace, «Dimensional analysis of a planetary mixer for homogenizing of free flowing powders: Mixing time and power consumption», *Chemical Engineering Journal*, vol. 198-199, pp. 371-378, ago. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.05.069.
- [126] W. L. McCabe, J. C. Smith, F. M. Vazquez, y J. C. Prados, *Operaciones básicas de ingeniería química Volumen 1*. Reverte, 2016. [En línea]. Disponible en: <https://books.google.com.ar/books?id=GJLmDwAAQBAJ>
- [127] R. D. Barree, J. L. Miskimins, M. W. Conway (Ret.), y R. . Duenckel, «Generic Correlations for Proppant-Pack Conductivity», *SPE Production & Operations*, vol. 33, n.º 03, pp. 509-521, ago. 2018, doi: 10.2118/179135-PA.
- [128] «hhp». <https://glossary.slb.com/es/terms/h/hhp> (accedido 22 de mayo de 2023).
- [129] «christmas_tree». https://glossary.slb.com/es/terms/c/christmas_tree (accedido 22 de mayo de 2023).

Glosario

AS	Agente de sostén
AN	Arena natural
AR	Arena resinada
ASC	Agente de sostén cerámico
Gd ₂ O ₃	óxido de gadolinio
Gd	Gadolinio
Sm ₂ O ₃	óxido de samario
Sm	Samario
Eu ₂ O ₃	óxido de europio
Eu	Europio
B ₄ C	carburo de boro
B	Boro
SEM	<i>Scanning electron microscope</i>
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectrometry</i>
BSE	<i>Backscattered Electron</i>
SE	<i>Secondary electron</i>
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
NoC	No convencional
LOI	<i>Loss on ignition</i>
PP	Planta piloto
LAB	Laboratorio
DRX	Difracción de rayos x
ITI	Informe tecnológico interno
ND	Detector cercano (Near Detector)
FD	Detector lejano (Far Detector)
XFD	Detector extra lejano (Extra Far Detector)
S	Esfericidad
R	Redondez